

---

# Synthese von $\Lambda$ -Heteroacen- funktionalisierten Polymeren als organische Halbleiter

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation**

von Astrid Schönberger

Erstgutachter:  
Zweitgutachter:

Prof. Dr. Matthias Rehahn  
Prof. Dr. Michael Reggelin

**Darmstadt 2018**

---

---

Schönberger, Astrid: Synthese von *N*-Heteroacen-funktionalisierten Polymeren als organische Halbleiter

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-75634

Tag der Einreichung: 07. Mai 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 2018

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

---



---

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von Dezember 2013 bis Mai 2017 durchgeführt.

---



---

## Inhaltsverzeichnis

---

1. ....Einleitung	1
2. ....Stand der Forschung	4
2.1. Organische Feldeffekttransistoren	4
2.1.1. Sperrschichtfeldeffekttransistoren	5
2.1.2. Isolierschicht-Feldeffekttransistor	6
2.1.3. Dünnschichttransistoren	8
2.2. Physikalische Grundlagen des Ladungstransports	11
2.2.1. Quantenchemische Grundlagen	11
2.2.2. Intermolekulare Anordnung in Kristallstrukturen	16
2.2.3. Grenzorbitale in organischen Halbleitern	19
2.2.4. Organische Halbleiter als Transportmaterialien in OFETs	21
3. ....Zielsetzung	45
4. ....Lösungsstrategie und Entwicklung einer Leitstruktur	47
5. ....Ergebnisteil	49
5.1. Retrosynthetische Betrachtung der Zielverbindung	49
5.2. Synthese von 2,3-Diaminoanthracen ausgehend von 2-Aminoanthrachinon	53
5.3. Synthese von 2,3-Diaminoanthracen durch DIELS-ALDER-Reaktionen	57
5.3.1. DIELS-ALDER-Reaktion von <i>N</i> -Methylisindol mit halogenierten Dienophilen	58
5.3.2. Einführung der Amino-Substituenten am <i>N</i> -Methylisindol	61
5.3.3. Arin-Bildung durch Fluorid-induzierte Desilylierung in DIELS-ALDER-Reaktionen	64
5.3.4. DIELS-ALDER-Reaktionen von Isobenzofuranen mit Trimethylsilyltriflat-Derivaten	65
5.3.5. Weitere Acen-Synthesen über DIELS-ALDER-Reaktionen	71
5.4. Darstellung des Chinoxalin-Monomers & Copolymerisation mit Styrol	73
5.4.1. Alternative Anbindungsformen des Linker-Segments	79
5.4.2. Synthese des Chinoxalin-Polymers durch polymeranaloge Umsetzung	83
5.5. Darstellung weiterer Monomere mit größeren <i>N</i> -Heteroacen-Leiteinheiten	86

5.6.	Synthese eines asymmetrischen 1,2-Diphenylethan-1,2-diamins	95
5.7.	Synthese von Pyrazinacen-Derivaten	100
6. ....	Zusammenfassung und Ausblick	108
7. ....	Experimentalteil	114
7.1.	Allgemeine Arbeitsbedingungen	114
7.2.	Synthese von 2,3-Diaminoanthracen ausgehend von 2-Aminoanthrachinon	116
7.2.1.	Synthese von 2-Ethoxyamidoanthrachinon	116
7.2.2.	Synthese von 2-Ethoxyamido-3-nitroanthrachinon	116
7.2.3.	Synthese von 2-Amino-3-nitroanthrachinon	117
7.2.4.	Synthese von 2,3-Diaminoanthrachinon	117
7.2.5.	Synthese von 2,3-Diaminoanthracen	118
6.2.5.1.	Synthese mit Zink/Kupfersulfat	118
6.2.5.2.	Synthese mit Natriumborhydrid	118
7.3.	Synthese von 2,3-Diaminoanthracen durch DIELS-ALDER-Reaktionen	119
7.3.1.	Synthese von 5,6-Dichlorbenzo[1,2,5-c]thiadiazol	119
7.3.2.	Synthese von 2-Methylisoindol	120
7.3.3.	Synthese von <i>N,N'</i> -(1,2-Phenylen) <i>bis</i> ( <i>p</i> -tolylsulfonamid)	120
7.3.4.	Synthese von <i>N,N'</i> -(4,5-Dibrom-1,2-phenylen) <i>bis</i> ( <i>p</i> -tolylsulfonamid)	121
7.3.5.	Synthese von 1,2-Diamino-4,5-dibrombenzol	122
7.3.6.	Synthese von 5,6-Dibrombenzo[1,2,5-c]thiadiazol	122
7.3.7.	Synthese von 6,7-Dibrom-2-phenyl-3-( <i>p</i> -tolyl)chinoxalin	123
7.3.8.	Synthese von 2,3-Difluor-11-methyl-9,10-dihydro-9,10-epiminoanthracen	123
7.3.9.	Synthese von 2,3-Dibrom-11-methyl-9,10-dihydro-9,10-epiminoanthracen	124
7.3.10.	Synthese von 5,6-Dimethylbenzo[1,2,5-c]thiadiazol	125
7.3.11.	Synthese von 5,6- <i>bis</i> (Brommethyl)benzo[1,2,5-c]thiadiazol	125
7.3.12.	Synthese von <i>N,N'</i> -(4,5-Dimethyl-1,2-phenylen) <i>bis</i> ( <i>p</i> -tolylsulfonamid)	126
7.3.13.	Synthese von <i>N,N'</i> -(4,5-Dimethyl-1,2-phenylen)diacetamid	127
7.3.14.	Synthese von Diethyl(4,5-dimethyl-1,2-phenylen)dicarbamat	128

7.3.15. Synthese von <i>N</i> -(4,5-Dimethyl-2-nitrophenyl)acetamid	128
7.3.16. Synthese von Ethyl(4,5-dimethyl-2-nitrophenyl)carbamat	129
7.3.17. Synthese von 2-(Trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat	130
7.3.18. Synthese von 11-Methyl-9,10-dihydro-9,10-epiminoanthracen	130
7.3.19. Synthese von 4,5-Difluor-2-(trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat	131
7.3.20. Synthese von 6,7-Dibrom-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin	132
7.3.21. Synthese von 5,6-Dibromisobenzofuran	133
7.3.22. Synthese von 2,3-Dibrom-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen	133
7.3.23. Synthese von 2,3-Dibromanthracen	134
7.3.24. Synthese von <i>N,N</i> -bis(Diphenylmethylen)benzol-1,2-diamin	135
7.3.25. Synthese von 1,2-Diaminobenzoldihydrochlorid	135
7.3.26. Synthese von <i>N,N</i> -bis(Diphenylmethylen)-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen-2,3-diamin	136
7.3.27. Synthese von 2,3-Diaminoanthrachinon	137
7.3.28. Synthese von 6,7-Difluor-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin	137
7.3.29. Synthese von 2,3-Difluor-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen nach Ansatz 1	138
7.3.30. Synthese von 2,3-Difluor-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen nach Ansatz 2	139
7.3.31. Synthese von 2,3-Difluoranthracen	140
7.3.32. Synthese von 2-Brom-3-Methoxynaphthalin	140
7.3.33. Synthese von 3-Bromnaphth-2-ol	141
7.3.34. Synthese von 3-(Trimethylsilyl)naphthalin-2-yltrifluormethansulfonat	142
7.3.35. Synthese von 2,3-Dibrom-5,12-dihydro-5,12-epoxytetracen	143
7.3.36. Synthese von 2,3-Dibromtetracen	143
7.3.37. Synthese von 3,6-Di(pyridin-2-yl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin	144
7.3.38. Synthese von 3,6-Di(Pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin	144
7.4. Synthese des Chinoxalin-Monomers & Copolymerisation mit Styrol	145
7.4.1. Synthese von 1-Methyl-4-(phenylethynyl)benzol	145
7.4.2. Synthese von 1-Phenyl-2-( <i>p</i> -tolyl)ethan-1,2-dion	146
7.4.3. Synthese von 1-( <i>p</i> -(Brommethyl)phenyl-2-phenylethan-1,2-dion	147

7.4.4.	Synthese von 2-( <i>p</i> -(Brommethyl)phenyl)-3-phenylchinoxalin	147
7.4.5.	Synthese von 1-(4'-Vinylphenyl)-2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ol mit NaH	148
7.4.6.	Synthese von 1-(4-Vinylphenyl)-2,5,8,11-tetraoxadodecan	149
7.4.7.	Synthese von 1-(4'-Vinylphenyl)-2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ol mit NaOH	149
7.4.8.	Synthese von 2-Phenyl-3-( <i>p</i> -(15'-( <i>p</i> -vinylphenyl)-2',5',8',11',14'-pentaoxapentadecyl)-phenyl)chinoxalin durch Veretherung des VBC-TEG-Ethers mit Chinoxalin	150
7.4.9.	Copolymerisation des <i>p</i> -Chinoxalinmonomers mit Styrol	151
7.4.10.	Synthese von 1-Brom-4-(Phenylethynyl)benzol	152
7.4.11.	Synthese von 1-(4-Bromphenyl)-2-phenylethan-1,2-dion	152
7.4.12.	Synthese von 1-Methyl-3-(phenylethynyl)benzol	153
7.4.13.	Synthese von 1-Phenyl-2-( <i>m</i> -tolyl)ethan-1,2-dion	154
7.4.14.	Synthese von 1-( <i>m</i> -(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-dion	154
7.4.15.	Synthese von 2-( <i>m</i> -Tolyl)-3-phenylchinoxalin	155
7.4.16.	Synthese von 2-( <i>m</i> -(Brommethyl)phenyl)-3-phenylchinoxalin	156
6.5.3.1	Synthese durch radikalische Bromierung	156
6.5.3.2	Synthese durch sauer katalysierte Kondensation	157
7.4.17.	Synthese von 2-Phenyl-3-( <i>m</i> -(15'-( <i>p</i> -vinylphenyl)-2',5',8',11',14'-pentaoxapentadecyl)phenyl)chinoxalin	157
7.5.	Copolymerisation des <i>m</i> -Chinoxalinmonomers mit Styrol	158
7.5.1.	Synthese von 1'-( <i>p</i> -(3-phenylchinoxalin-2-yl)phenyl)-2',5',8',11'-tetraoxatridecan-13'-ol	159
7.5.2.	Synthese von 2-Phenyl-3-( <i>p</i> -(15'-( <i>p</i> -vinylphenyl)-2',5',8',11',14'-pentaoxapentadecyl)-phenyl)chinoxalin durch Veretherung des VBCs mit Chinoxalin-TEG-Ether	160
7.5.3.	Copolymerisation von Styrol mit 4-Vinylbenzylchlorid	161
7.5.4.	Polymeranaloge Umsetzung	161
7.5.5.	Synthese von 2-( <i>p</i> -(Brommethyl)phenyl)-3-phenylnaphtho[2,3- <i>g</i> ]chinoxalin	162
7.5.6.	Synthese von 2-Phenyl-3-( <i>p</i> -tolyl)naphtho[2,3- <i>g</i> ]chinoxalin-6,11-dion	163
7.5.7.	Synthese von 2-Phenyl-3-( <i>p</i> -(brommethyl)phenyl)naphtho-[2,3- <i>g</i> ]chinoxalin-6,11-dion	164

6.5.7.1 Synthese durch sauer katalysierte Kondensation	164
6.5.7.2. Synthese durch radikalische Bromierung	164
7.5.8. Synthese von 2--( <i>p</i> -(13'-Hydroxy-2',5',8',11'-tetraoxatridecyl)phenyl)-3-phenyl-naphtho-[2,3- <i>g</i> ]chinoxalin-6,11-dion	165
6.5.8.1. Veretherung mit Kaliumhydrid als Base	165
6.5.8.2. Thermische Veretherung	166
7.5.9. Synthese von 2-( <i>p</i> -(Brommethyl)phenyl)-3-phenylpyrazino[2,3- <i>b</i> ]phenazin	166
7.6. Synthese eines asymmetrisch substituierten Diphenylethandiamins	167
7.6.1. Synthese von <i>N</i> -[(4-Methylphenyl)methylen]sulfamid	167
7.6.2. Synthese von <i>N</i> -[(4-Methylphenyl)methylen]- <i>N'</i> -(phenylmethylen)sulfamid	167
7.6.3. Synthese von Phenylnitromethan	168
7.6.4. Synthese von <i>N</i> -(4-Methylbenzyliden)butan-1'-amin	169
7.6.5. Synthese von 1-Methyl-4-(2'-nitrovinyl)benzol	169
7.6.6. Synthese von 1-(2'-Brom-2'-nitrovinyl)-4-methylbenzol	170
7.6.7. Synthese von 1-Methyl-4-(2'-nitro-2'-phenylvinyl)benzol	171
7.7. Synthese eines Pyrazinopyrazins	172
7.7.1. Synthese von 5-( <i>p</i> -(Brommethyl)phenyl)-6-phenylpyrazin-2,3-dicarbonitril	172
7.7.2. Synthese von 5-( <i>p</i> -Tolyl)-6-phenylpyrazin-2,3-dicarbonitril	172
7.7.3. Synthese von Kaliumphthalimid	173
7.7.4. Synthese von 3,4-Di(isoindol-1',3'-dion)-1,2,5-thiadiazol	174
7.7.5. Synthese von 5-Phenyl-6-( <i>p</i> -tolyl)-[1',2',5']thiadiazolo[3,4- <i>b</i> ]pyrazin	174
7.7.6. Synthese von 5-Phenyl-6-( <i>p</i> -tolyl)pyrazin-2,3-diamin	175
7.7.7. Synthese von 2,3,6-Triphenyl-7-( <i>p</i> -tolyl)pyrazino[2,3- <i>b</i> ]pyrazin	176
7.7.8. Synthese von 2,3- <i>bis</i> -( <i>p</i> -Fluorphenyl)-6-phenyl-7-( <i>p</i> -tolyl)pyrazino[2,3- <i>b</i> ]pyrazin	177
8. ....Anhang	1
Abkürzungsverzeichnis	1
Abbildungsverzeichnis	3
Schemataverzeichnis	7

---

Tabellenverzeichnis	11
Literaturverzeichnis	12
Danksagung	24

---

## 1. Einleitung

---

Bis zum Anfang des 21. Jahrhunderts wurde der Markt für Halbleitermaterialien von Silicium dominiert. Die darauf basierenden Bauteile erzielten im Vergleich zu Hochleistungshalbleitern wie Galliumarsenid<sup>[1]</sup> zwar keine ausgezeichneten Ladungsträgermobilitäten, besitzen aber einige andere Vorteile, die ihren hohen Verbreitungsgrad erklären: Durch Oxidation des Siliciums lässt sich sehr leicht eine Isolatorschicht auf dem Material erzeugen, und durch Dotierung mit Fremdatomen ist die Leitfähigkeit einfach zu modulieren.<sup>[2]</sup> Darüber hinaus lassen sich neben einkristallinem Silicium auch kostengünstigere polykristalline und amorphe Modifikationen des Halbleiters herstellen, welche im Zuge der stetigen Miniaturisierung breiten Einsatz in Bauteilen der Elektronikindustrie fanden. Nachteilig ist der hohe Herstellungspreis des für schnelle Schaltungen benötigten einkristallinen Siliciums sowie dessen Inkompatibilität mit biegsamen und bioabbaubaren Substraten sowie kostengünstigen Druckprozessen. Somit können diese Transistoren nur eingeschränkt in flexiblen oder transparenten Bauteilen verwendet werden, was die weitere Entwicklung und Verbreitung elektronischer Geräte limitiert.

Deshalb entstand zu Beginn des neuen Jahrtausends ein starkes Interesse an alternativen Technologien zu den etablierten Silicium-Halbleitern. Bereits vierzig Jahre vorher begann die Erforschung der halbleitenden Eigenschaften von organischen Polymeren mit der Entdeckung der Leitfähigkeit von dotiertem Polyacetylen.<sup>[3-5]</sup> Die organischen Halbleiter, kleine Moleküle sowie Polymere, stellten eine vielversprechende Option dar und rückten zunehmend ins Forschungsinteresse, sodass die Anzahl der Publikationen stark anstieg (Abbildung 1-1).<sup>[6]</sup>

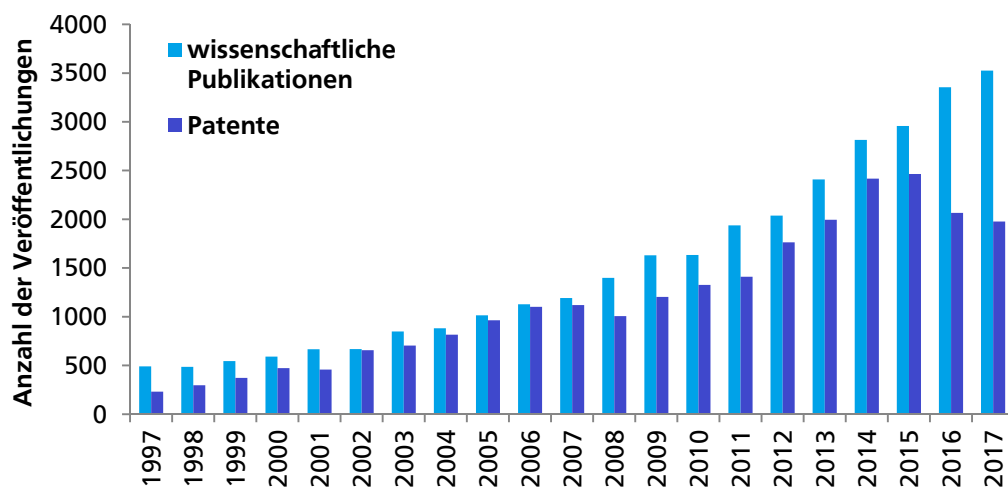


Abbildung 1-1: Jährliche Anzahl wissenschaftlicher Publikationen und angemeldeter Patente im Bereich „organische Elektronik“ (Quellen: Web of Science, Scifinder).

---

Heute handelt es sich bei der organischen Elektronik um einen sehr aktiven Forschungs- und Entwicklungsbereich, welcher sich an der Schnittstelle zwischen Physik, Materialwissenschaften, Elektrotechnik und Chemie bewegt und grundlegende Erkenntnisse über das Verhalten von Materialien mit speziellen (opto-)elektronischen Eigenschaften liefert. Das Themengebiet ist dabei nicht mehr nur von rein akademischem Interesse, sondern erreicht mittlerweile eine hohe kommerzielle Relevanz. Dies spiegelt sich u.a. in der wachsenden Anzahl angemeldeter Patente und vielversprechenden Marktzahlen wider. Im Jahr 2011 umfasste der Markt für gedruckte und Dünnschicht-Elektronik 2,2 Milliarden US-Dollar, wovon die organische Elektronik 43% ausmachte.<sup>[7]</sup> Dieses Marktvolumen wuchs bis 2017 nur für gedruckte, flexible und organische Elektronik auf über 29 Milliarden US-Dollar an.<sup>[8]</sup> Dabei wurde der Umsatz vor allem in drei Sektoren erwirtschaftet: Displays mit organischen Leuchtdioden (OLED, 16 Milliarden US-Dollar), Sensoren (6,5 Milliarden US-Dollar) und leitfähige Tinten (1,3 Milliarden US-Dollar).<sup>[9]</sup> Den größten Anteil nehmen hier also die organischen Leuchtdioden ein, die nicht nur in Handy- und Fernseherbildschirmen verwendet werden, sondern inzwischen auch zur Raumbelichtung.<sup>[10]</sup>

Der große Vorteil der OLEDs konkret bei Display-Anwendungen ist die intrinsische Erzeugung von farbigem Licht. Dies macht Hintergrundbeleuchtung oder Farbfilter wie bei der herkömmlichen Flüssigkristall-Technologie (LCD) obsolet. Somit kann neben Energieeinsparung eine größere Detailschärfe, intensivere Farbgebung und ein höherer Kontrast ermöglicht werden. OLEDs weisen auch ein sehr schnelles Ansprechverhalten auf, da das langsame Schalten des Flüssigkristalls, wie bei den LCDs, entfällt und dieser Vorgang somit nur noch durch die elektrische Ansteuerung limitiert wird.<sup>[11]</sup> Auch ist durch die Flexibilität der organischen Halbleiter die Herstellung von gebogenen und extrem dünnen Geräten möglich, da nur wenige Nanometer dicke Schichten der Funktionsmaterialien erforderlich sind.<sup>[12]</sup> Neben dem Einsatz in Displays konnten organische Halbleiter in diesem Sinne ebenfalls in flexiblen, elektrischen Bauteilen wie beispielsweise Dünnschichttransistoren oder Funktransponder-Systemen verwendet werden, welche sich zukünftig in neuartigen, kostengünstigen Anwendungsfeldern finden könnten.<sup>[13-14]</sup> Momentan sind diese aber noch deutlich teurer als Silicium-basierte Bauteile, da die Herstellung der organischen Materialien und ihre Verarbeitung, aktuell häufig noch durch Aufdampfen, kostenintensive Verfahren sind. Hier dominiert durch das exzellente Kosten-Leistungsverhältnis weiterhin die Silicium-basierte Technologie mit starren Substraten. Zwar wurden schon einige flexible Silicium-Transistoren vorgestellt,<sup>[15-17]</sup> aber durch entweder hohe Herstellungskosten, Empfindlichkeit



oder höhere Anzahl an Defektstellen haben diese noch keinen großen Marktanteil erreicht.<sup>[18]</sup> Das Forschungsinteresse an organischen Molekülen zur Halbleiter-Anwendung in flexiblen Transistoren (Abbildung 1-2) ist daher ungebrochen.

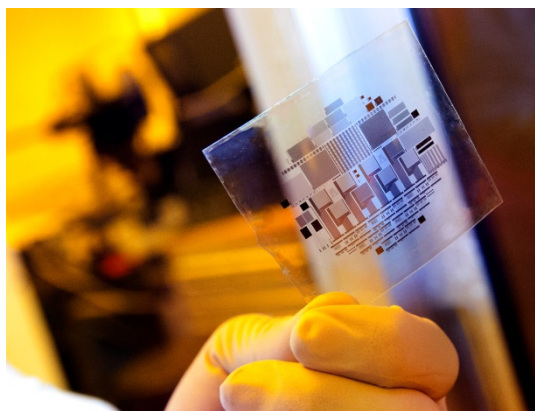


Abbildung 1-2: Bild eines flexiblen Schaltkreises auf einem Polymerfilm.<sup>[19]</sup>

Bei den organischen Halbleitern für die Anwendung in Transistoren ist die elektrische Leistungsfähigkeit entscheidend. Zu deren Beschreibung wird als Kennzahl u.a. die Ladungsträgermobilität verwendet. Einkristallines Silicium beispielsweise besitzt eine Elektronenmobilität von  $1400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und ist damit immer noch unerreicht von den Spitzenwerten einkristalliner organischer Materialien wie Pentacen und Rubren, bei denen Mobilitäten von  $40 - 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht werden konnten.<sup>[20]</sup> Diese befinden sich damit aber im Bereich von polykristallinem Silicium, das vor allem für die Herstellung von Solarzellen verwendet wird.<sup>[21]</sup> Der entscheidende Vorteil von organischen Halbleitern in diesen Anwendungsfeldern ist somit nicht ihre besonders hohe Ladungsträgermobilität, sondern die durch ihre gute Löslichkeit ermöglichte Verarbeitung über Drucktinten. Hierdurch kann im Vergleich mit der Verarbeitung durch Aufdampfen eine erheblich kostengünstigere und schnellere Produktion erzielt werden.<sup>[22]</sup> Die Möglichkeit, durch Druckverfahren großflächige und flexible Bauteile in sehr großer Stückzahl herzustellen, würde die Einsatzmöglichkeiten und die Verbreitung von elektronischen Geräten vervielfältigen.

Für die Verwendung als halbleitende Schicht in Transistoren ist aber nicht nur die Löslichkeit des Materials entscheidend, sondern auch die Qualität der Filmbildung und der intrinsischen Ordnung der Moleküle.<sup>[23]</sup> Bisher konnte noch kein Material entwickelt werden, das sowohl eine gute Prozessierbarkeit als auch eine hervorragende Ladungsträgermobilität zeigt. Aus diesem Grund sollten in dieser Arbeit Zugangswege zu alternativen organischen Halbleitern erarbeitet werden, die diese Eigenschaftskombination aufweisen könnten.

---

## 2. Stand der Forschung

---

Wie in der Einleitung erwähnt, werden aktuell in den meisten Transistoren keine organischen Halbleiter verwendet, sondern vor allem Silicium in verschiedenen Modifikationen und Reinheitsgraden. Daneben gibt es aber auch eine Vielzahl anderer anorganischer Halbleiter, die in zwei Klassen unterteilt werden: Auf der einen Seite stehen Elementleiter wie Silicium und Germanium, die intrinsisch leitfähige Halbmetalle sind. Beispielsweise wurde Germanium in den ersten Transistoren verwendet.<sup>[24-25]</sup> Obwohl Germanium eine viel höhere Ladungsträgermobilität als Silicium aufweist, wurde es später von diesem verdrängt, da Silicium deutlich stabiler und kostengünstiger ist. Auf der anderen Seite stehen die Verbindungshalbleiter. Sie stellen die zweite Klasse der anorganischen halbleitenden Materialien dar. Beispiele sind Cadmiumsulfid und -tellurid,<sup>[26-27]</sup> Zinkoxid<sup>[28-29]</sup> sowie Galliumphosphid und -arsenid.<sup>[30-31]</sup> Der große Nachteil dieser anorganischen Halbleiter ist die Notwendigkeit der Verarbeitung als hochreiner Einkristall, der die lösungsbasierte Verwendung in flexiblen Bauteilen verhindert. In letzter Zeit sind diese Halbleiter zwar auch als Nanopartikel-Suspensionen aus Lösung verarbeitet worden, aber hier besteht noch viel Forschungsbedarf in Bezug auf eine „homogene“ Filmbildung und das Entfernen von Lösungsmittel- und Stabilisator-Verunreinigungen.<sup>[32-33]</sup> Insgesamt stellen anorganische Materialien somit eine weiterhin bedeutende Alternative zu organischen Halbleitern dar, die bei Hochleistungsanwendungen aufgrund der schnellen Schaltzeiten der entsprechenden Transistoren auf absehbare Zeit hin einen großen Einfluss und eine sehr dominante Position auf dem Markt haben werden.

### 2.1. Organische Feldeffekttransistoren

Transistoren mit organischen Materialien als Halbleiter funktionieren allgemein nach dem Prinzip eines Feldeffekttransistors (FET): Hier erfolgt die An- und Ausschaltung des Bauteils über eine zusätzlich angelegte Spannung, die über das resultierende elektrische Feld den Ladungstransport durch den Halbleiter moduliert.<sup>[34]</sup> An den Elektroden entsteht durch die Injektion zusätzlicher Elektronen oder durch deren Entnahme eine negative (n) oder positive Ladung (p). Diese Ladung wird durch den Feldeffekt durch das Material bewegt, sodass eine Leitfähigkeit messbar wird. Bei einem p-Halbleiter wird die durch die Entfernung des Elektrons entstehende Leitfähigkeit auch als Defektelektron- oder Lochleitung bezeichnet.

Ein Feldeffekttransistor ist meistens aus vier verschiedenen Funktionselementen aufgebaut: dem Substrat (dem Träger), dem Halbleiter, einer Isolatorschicht und den drei Elektroden. Die Elektroden können aus einem Metall oder einem stark dotiertem Halbmetall bestehen und werden als *source*-, *drain*- und *gate*-Elektrode bezeichnet.<sup>[35]</sup> Hinsichtlich des Aufbaus des FETs werden zwei Haupttypen unterschieden: Sperrschicht- und Isolierschichtfeldeffekttransistoren.

### 2.1.1. Sperrschichtfeldeffekttransistoren

Sperrschichtfeldeffekttransistoren zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Grundzustand ohne angelegte Spannung leitend, also selbstleitend sind, da durch den n-Halbleiter Elektronen frei von der *source*- zur *drain*-Elektrode wandern können. Wird an der *gate*-Elektrode ( $U_G$ ) und zwischen *source*- und *drain*-Elektrode ( $U_{DS}$ ) eine Spannung angelegt, bewegen sich die Elektronen zu den p-Halbleiter-Zonen und füllen die dort vorhandenen Elektronenlöcher. So entsteht ein ladungsfreier Bereich um die p-Zone, die sogenannte Raumladungszone (Abbildung 2-1).<sup>[24]</sup>

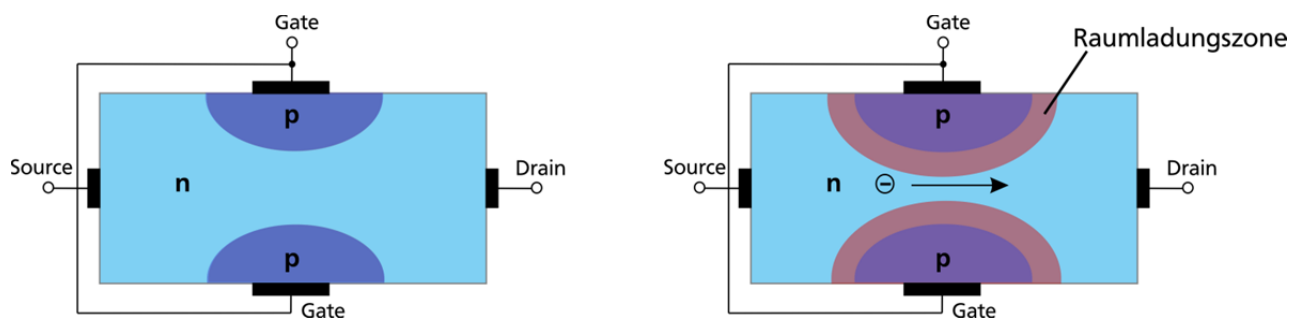


Abbildung 2-1: Schema eines n-Kanal Sperrschichtfeldeffekttransistors mit und ohne angelegter Spannung.

Die Entstehung dieser Zone beschränkt den Transport der Ladungsträger durch den n-Kanal. Sie weitet sich mit zunehmender Spannung  $U_{DS}$  aus, bis die beiden Raumladungszone sich berühren. In diesem Fall können die Elektronen die *drain*-Elektrode nicht mehr erreichen und der Strom an der *drain*-Elektrode  $I_D$  kann nicht weiter ansteigen. Dieser Punkt heißt Abschnürpunkt und ist eine wichtige Kennzahl.<sup>[24]</sup> Der Sperrschichtfeldeffekttransistor wird vor allem in Verstärkern und Oszillatoren verwendet, da dieser ein sehr niedriges Rauschverhältnis aufweist. Als Transistor für integrierte Schaltungen hingegen eignet sich die zweite Variante des FETs besser, der Isolierschicht-Feldeffekttransistor.

### 2.1.2. Isolierschicht-Feldeffekttransistor

Dieser Typ des Feldeffekttransistors hat seinen Namen von der Isolatorschicht bekommen, die den Halbleiter von der *gate*-Elektrode trennt. Dieser Isolator besteht sehr häufig aus einem Metalloxid, weshalb sich der Name MOSFET (Metall-Oxid-Feldeffekttransistor) weit verbreitet hat.<sup>[36]</sup> Es können aber auch die entsprechenden Nitride oder nicht-leitende Polymere als Isolatorschicht verwendet werden.<sup>[24, 37]</sup> Auch die Funktionsweise und der Aufbau unterscheiden sich von dem Sperrschicht-FET: Hier sind im – beispielsweise p-dotierten – Substrat die *source*- und *drain*-Elektrode in einem n-dotierten Bereich eingelassen. Zwischen ihnen ist eine Isolator-Schicht aufgebracht, auf der die *gate*-Elektrode liegt (Abbildung 2-2a).<sup>[24]</sup>

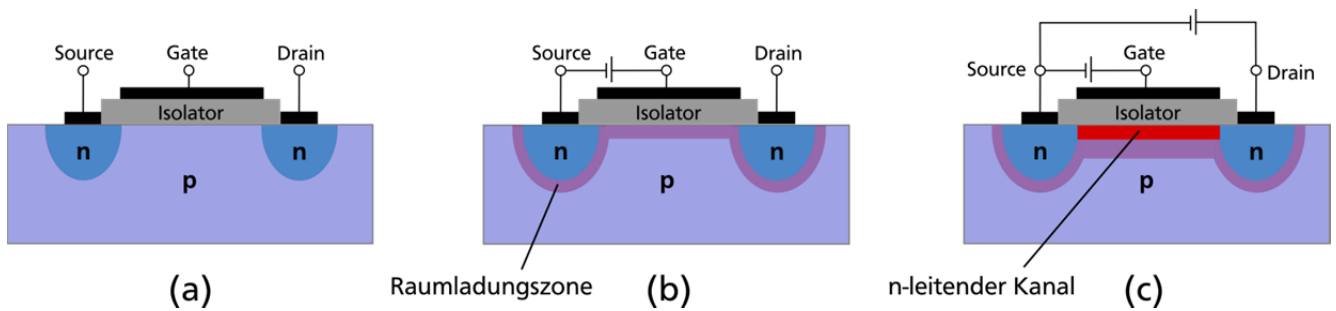


Abbildung 2-2: Schema eines n-Kanal Isolierschicht-Feldeffekttransistors im Spannungs-freien Zustand (a), mit Spannung  $U_{GS}$  (b) und mit Spannung  $U_{GS}$  und  $U_{DS}$  (c) angelegt.

Wenn eine Spannung  $U_{GS}$  zwischen *gate*- und *source*-Elektrode angelegt wird, werden Elektronen aus dem p-dotiertem Halbleiter durch das entstehende elektrische Feld zu den n-dotierten Bereichen bewegt, um an der p-n-Grenzschicht mit den dort vorhandenen Elektronenfehlstellen zu kombinieren.<sup>[24]</sup> Durch die so verursachte Verarmung der Grenzschicht bildet sich eine Raumladungszone aus (b). Wenn  $U_{GS}$  den Grenzwert der Schwellspannung  $U_{Th}$  (*threshold*) erreicht, sind in der Raumladungszone an der Isolatorschicht keine Defektelektronen mehr vorhanden, sodass dort nun ein Überschuss an Elektronen vorliegt. Dadurch ist ein n-leitender Kanal entstanden, durch den der Strom  $I_D$  von der *source*- zur *drain*-Elektrode fließen kann, sofern auch eine Spannung  $U_{DS}$  zwischen den beiden Elektroden angelegt wird (c).<sup>[34]</sup> In vielen Fällen wird zusätzlich noch die *source*-Elektrode mit dem p-dotiertem Substrat verbunden, um den auftretenden Potentialunterschied zu vermindern, der negative Effekte auf die Schwellspannung  $U_{Th}$  haben kann. Diese Spannung ist ein wichtiger Kennwert für Isolierschicht-Feldeffekttransistoren, da sie angibt, welche Spannung nötig ist, um den Transistor anzuschalten.<sup>[35]</sup> Sie kann experimentell bei der

Auftragung der *gate-source*-Spannung  $U_{GS}$  gegen den *drain*-Strom  $I_D$  als Schnittpunkt der Extrapolation der Kennlinie mit der x-Achse bestimmt werden (Abbildung 2-3 links).<sup>[24]</sup> Diese Auftragung wird als Transferkennlinie bezeichnet. Aus ihr kann eine weitere wichtige Kenngröße des Transistors bestimmt werden: das on/off-Verhältnis. Dieses bildet den Quotienten der *drain*-Ströme in An- und Aus-Zustand ab und soll möglichst große Werte annehmen: Bei einem Transistor handelt es sich um ein logisches Schaltelement, weshalb eine möglichst klare Unterscheidung zwischen „aus“ (0) und „an“ (1) essenziell ist.<sup>[38]</sup> Bei der Ausgangskennlinie, also der Auftragung des *drain*-Stroms  $I_D$  gegen die *drain-source*-Spannung  $U_{DS}$  in Abhängigkeit der *gate-source*-Spannung  $U_{GS}$ , werden zwei verschiedene Bereiche erkennbar (Abbildung 2-3 rechts).

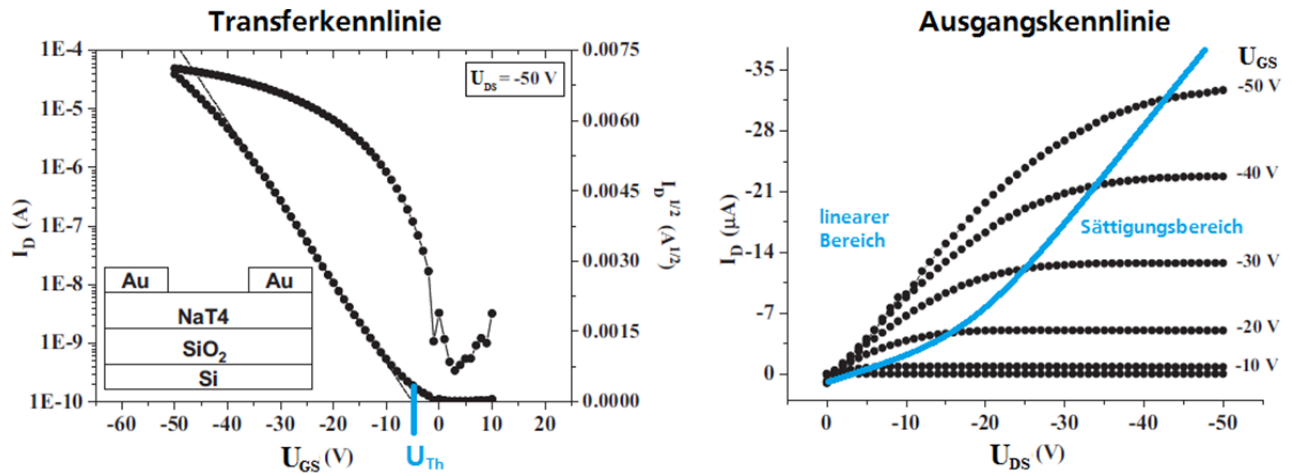


Abbildung 2-3: Ausgangs- und Transferkennlinie eines OFETs in Abhängigkeit von  $U_{GS}$  in Abwandlung von TIAN.<sup>[39]</sup>

Diese beiden Bereiche werden durch die Kennlinie der Grenzspannung getrennt.<sup>[24]</sup> Im linearen Bereich nimmt der *drain*-Strom mit steigender Spannung zu. Dieser kann durch folgende Gleichung mit  $W$  und  $L$  als Weite und Länge des Leitungskanals,  $C_i$  als flächenspezifische Kapazität des Isolators und  $\mu$  als Ladungsträgerbeweglichkeit beschrieben werden:

$$I_D = \frac{W}{L} C_i \mu \left( U_{GS} - U_{Th} - \frac{U_{DS}}{2} \right) U_{DS} \quad (1)$$

Daraus wird ersichtlich, dass nicht nur die Schwellspannung den Strom beeinflusst, sondern auch die Ladungsträgerbeweglichkeit im Halbleiter und die Kanallänge. Auf beide Parameter wird in folgenden Abschnitten näher eingegangen. Wenn die Grenzspannung überschritten wird, befindet sich der Transistor im Sättigungsbereich, in dem der *drain*-Strom mit steigender Spannung konstant bleibt: Die ansteigende *drain-source*-Spannung verursacht ebenfalls ein elektrisches Feld, das den Leitungskanal abschnürt, sodass nicht mehr genug Ladungsträger für den weiteren Anstieg zur Verfügung stehen. Hier gilt der folgende Zusammenhang:<sup>[24]</sup>

$$I_D = \frac{W}{2L} C_i \mu (U_{GS} - U_{Th})^2 \quad (2)$$

Mittels dieser Gleichung kann im Sättigungsbereich des Transistors durch die Auftragung von  $I_D$  gegen  $(U_{GS} - U_{Th})^2$  aus der Steigung der resultierenden Gerade die Ladungsträgermobilität  $\mu$  berechnet werden.<sup>[23]</sup>

Der hier beschriebene MOSFET entspricht dem Anreicherungstyp. Dies heißt, dass erst Ladungsträger im Material angereichert werden müssen, damit überhaupt ein Strom fließen kann. Eine zweite Variante stellt der Verarmungstyp dar, der selbstleitend ist, da zwischen *source*- und *drain*-Elektrode bereits ein Leitungs Kanal in Form von schwach n-dotiertem Material besteht. Dieser FET kann nur gesperrt werden, wenn die *gate*-Spannung geringer ist als  $U_{DS}$ , sodass Elektronen in das p-dotierte Substrat verdrängt werden und der Leitungs kanal an Ladungsträgern verarmt. Organische Feldeffekttransistoren werden meist im Anreicherungstyp betrieben.<sup>[34]</sup>

### 2.1.3. Dünnschichttransistoren

Dünnschichttransistoren (TFT) sind eine Spezialform des MOSFETs, bei dem die einzelnen Bestandteile des Transistors nacheinander in dünnen Schichten auf das Substrat aufgebracht werden. Dieser Transistortyp wurde 1962 von WEIMER<sup>[40]</sup> erfunden und wird aktuell fast immer für organische oder aus Lösung prozessierte FETs verwendet.<sup>[20, 29, 35]</sup> Durch die schichtweise Aufbringung der einzelnen Komponenten ergibt sich die Möglichkeit verschiedener Bauteilarchitekturen (Abbildung 2-4).<sup>[41]</sup>

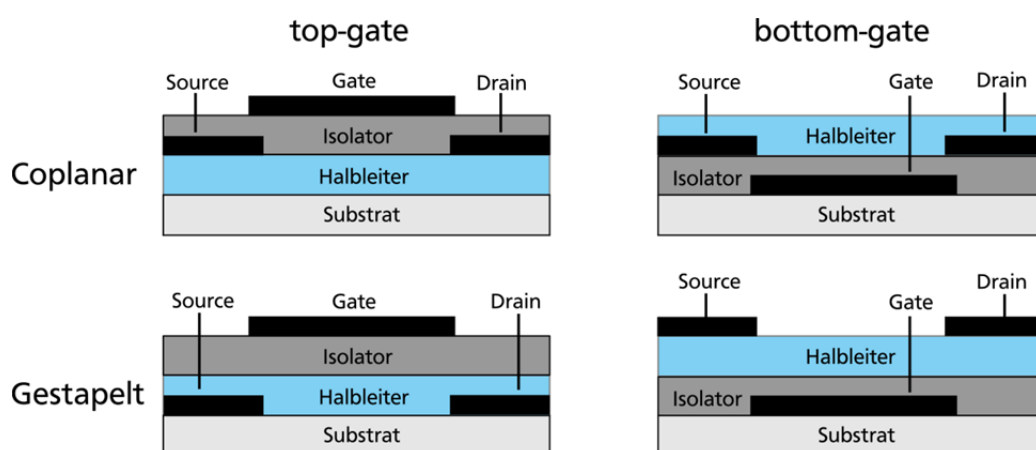


Abbildung 2-4: Coplanare und gestapelte Bauteilarchitekturen für Dünnschichttransistoren, jeweils als *top-gate*- und *bottom-gate*-Konfiguration.

Jede der möglichen Architekturen hat Vor- und Nachteile: Beispielsweise behindert die Energiebarriere an der Grenzfläche zwischen *source*- und *drain*-Elektrode und dem Halbleiter

die effiziente Injektion von Ladungsträgern. Dieser Effekt wirkt sich bei coplanaren Bauteilarchitekturen stärker aus als bei den Gestapelten.<sup>[42]</sup> Auch bei der Verarbeitung des Bauteils erweisen sich manche Strukturen als vorteilhafter,<sup>[34]</sup> da die Aufbringung der nächsten Schicht die molekulare Struktur des vorher aufgetragenen Materials nicht beeinträchtigen darf. So empfiehlt sich bei empfindlichen organischen Halbleitern der coplanare *bottom-gate* Aufbau, da hier der Halbleiter als letztes aufgetragen wird.<sup>[43]</sup>

Insgesamt ist das Aufbringen der verschiedenen Materialien auf das Substrat ein wichtiger Einflussfaktor für die Qualität des resultierenden Bauteils: Die einzelnen Komponenten müssen gut aufeinander abgestimmt sein, um einen effektiven Ladungstransport zu gewährleisten.<sup>[44]</sup> Als Material für die Isolatorschicht wurde bis jetzt vor allem Siliciumoxid und -nitrid verwendet. Diese sind allerdings bei einem OFET durch ihre hohen Verarbeitungstemperaturen oft nicht mit den organischen Bestandteilen des Bauteils vereinbar.<sup>[45]</sup> Auch hier können alternativ Polymere eingesetzt werden, beispielsweise Polystyrol,<sup>[46]</sup> Polymethylmethacrylat<sup>[47]</sup> oder Polyimid.<sup>[48]</sup> Zusätzlich hat die Isolatorschicht auch einen großen Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit im Halbleiter: YOUNG PARK *et al.* zeigten, dass Polyvinylphenol als Isolator die Morphologie des aufgetragenen Pentacen-Films positiv beeinflusst.<sup>[49]</sup> Dieses Polymer eignet sich aber nicht für n-leitende FETs, da die OH-Gruppen an der Grenzschicht des Isolators zum Halbleiter als Elektronenfallen wirken und somit die Ladungsträgerbeweglichkeit vermindern.<sup>[37]</sup> Außerdem hat auch die Dielektrizitätskonstante  $k$  des Isolators Auswirkung auf die Effizienz des Transistors, denn eine hohe Permittivität verursacht eine Lokalisierung der Ladungsträger an der Isolator-Halbleiter-Grenzschicht und vermindert so die Ladungsträgerbeweglichkeit.<sup>[50]</sup> Bewährt haben sich in diesem Zusammenhang dünne, stark vernetzte Polymerfilme<sup>[51]</sup> oder SAMs (*self-assembled monolayer*) von Alkyltrichlorsilanen auf der *gate*-Elektrode.<sup>[52-53]</sup>

Für die Elektroden werden häufig Gold, Indiumzinnoxid (ITO) oder Calcium verwendet, da deren Austrittsarbeiten (WF) energetisch nahe an den Grenzorbnal-niveaus der organischen Halbleiter liegen und somit keine großen Injektionsbarrieren auftreten.<sup>[42]</sup> Die Lage der Energieniveaus bestimmt auch, ob der Halbleiter n- oder p-leitend ist, da nur Ladungsträger in energetisch ähnliche Niveaus übertragen werden (Abbildung 2-5).<sup>[54]</sup>

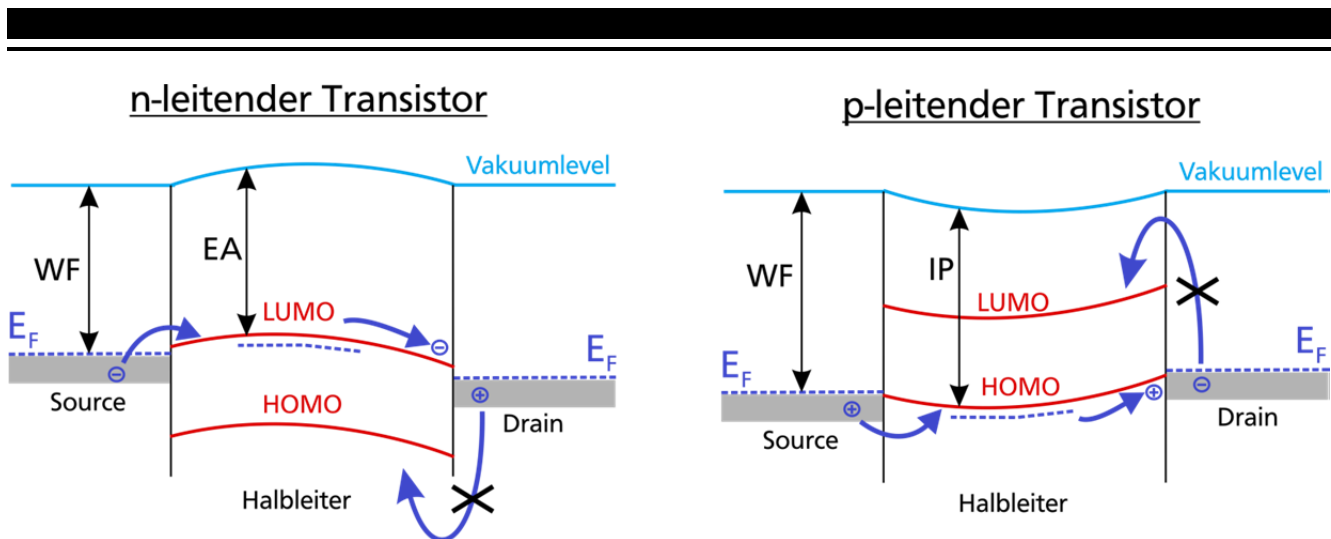


Abbildung 2-5: Energie-Level-Diagramm des Leitungskanals von p- und n-leitenden OFETs (in Anlehnung an KLAUK<sup>[41]</sup>).

Dabei ist  $E_F$  die Fermi-Energie des Elektrodenmetalls,  $EA$  die Elektronenaffinität,  $IP$  das Ionisationspotential, LUMO das niedrigste unbesetzte Molekülorbital und HOMO das höchste besetzte Molekülorbital. Als Material für die Elektroden können aber auch Polymere verwendet werden, z.B. Polyanilin<sup>[55]</sup> oder Poly-3,4-ethylendioxythiophen : Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS).<sup>[56]</sup> Die bevorzugte Methode zur Aufbringung der Metallelektroden ist das thermische Aufdampfen, aber auch der Inkjet-Druck der entsprechenden Metall-nanopartikel-Suspensionen mit anschließendem thermischem Sintern der Partikel ist möglich.<sup>[57]</sup> Im Fall der Verdampfung im Vakuum müssen zusätzlich Lithographie-Masken verwendet werden, um die Strukturierung der Elektroden zu erhalten.<sup>[58]</sup>

Aktuell werden darüber hinaus nicht mehr nur n- oder p-leitende MOSFETs verbaut, sondern eine Kombination aus den beiden Varianten, sogenannte *complementary metal-oxide semiconductors* (CMOS).<sup>[24]</sup> Hier wird je ein n- und ein p-leitender Transistor auf einem Substrat kombiniert und in einem Schaltkreis verbunden. Der n-leitende Transistor ist bei einer hohen Spannung leitend und bei einer niedrigen Spannung nicht, während es sich bei dem p-leitenden genau anders herum verhält. Deshalb wird mit demselben Signal immer ein Transistor aus- und der andere angeschaltet, wodurch in einem logischen Schaltelement keine Widerstände mehr benötigt werden. Dies hat den Vorteil, dass die Verlustleistung minimiert werden kann und nur beim Umschalten zwischen den Transistoren Strom fließen muss.<sup>[24]</sup> Für die Entwicklung neuer organischer Halbleiter bedeutet dies, dass nicht nur p-leitende Materialien entwickelt werden müssen, sondern auch n-leitende mit ähnlich guten Ladungsträgerbeweglichkeiten. Die Entwicklung solcher Moleküle gestaltet sich allerdings



---

schwierig, wie bei Betrachtung der physikalischen Grundlagen des Ladungstransports in organischen Halbleitern ersichtlich wird. Diese werden im nächsten Kapitel genauer erläutert.

## 2.2. Physikalische Grundlagen des Ladungstransports

Für das Verständnis der Funktionsweise und Qualität eines organischen Feldeffekttransistors sind viele verschiedene physikalische Phänomene und Grundprinzipien wichtig: Der Einfluss der Struktur eines organischen Moleküls auf die energetische Lage der Grenzorbitale kann nur erklärt werden, wenn ein fundamentales Wissen über die quantenchemischen Grundlagen der Orbitalenergien vorhanden ist. Ebenso sind die verschiedenen physikalischen Kräfte, die zwischen Molekülen wirken, wie auch deren Konstitution und Geometrie verantwortlich für ihre Anordnung im Kristall und an Grenzflächen, was ein weiterer, wichtiger Einflussfaktor auf die Qualität des Halbleiters für Transistoranwendungen ist. Schlussendlich basieren auch die Methoden zur energetischen und morphologischen Charakterisierung eines Materials auf physikalischen Grundlagen, deren Verständnis für die richtige Anwendung und Auswertung notwendig ist. Diese verschiedenen Aspekte sollen in den nächsten Unterkapiteln kurz beleuchtet werden.

### 2.2.1. Quantenchemische Grundlagen

Rein organische Halbleiter, egal ob p- oder n-halbleitend, sind immer  $\pi$ -konjugierte Moleküle, die gut über die HÜCKEL-Theorie beschrieben werden können. Die Struktur des Moleküls wird hier über die Form und Lage der Molekülorbitale (MO) beschrieben, die durch Linearkombination der Atomorbitale (LCAO) gebildet werden. Dabei werden nur die Orbitale in der Nähe der energetisch höchstliegenden Elektronen betrachtet und die übrigen, energetisch tiefer liegenden Orbitale vernachlässigt. Bereits in dieser Näherung können durch quantenchemische Berechnungen, die auf dieser Theorie basieren, gute Vorhersagen für die optischen und elektronischen Eigenschaften solcher Moleküle getroffen werden, da ausschließlich die  $\pi$ -Bindungselektronen die Grenzorbitale definieren, die diese Eigenschaften beeinflussen. Anschaulich kann das Konzept der Linearkombination von Atom- zu Molekülorbitalen beispielsweise beim Molekül Ethen beschrieben werden: In diesem Fall werden nur die  $p_z$ -Orbitale der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome betrachtet, die senkrecht zur  $\sigma$ -Bindungsebene des Moleküls stehen (Abbildung 2-6).<sup>[59]</sup>

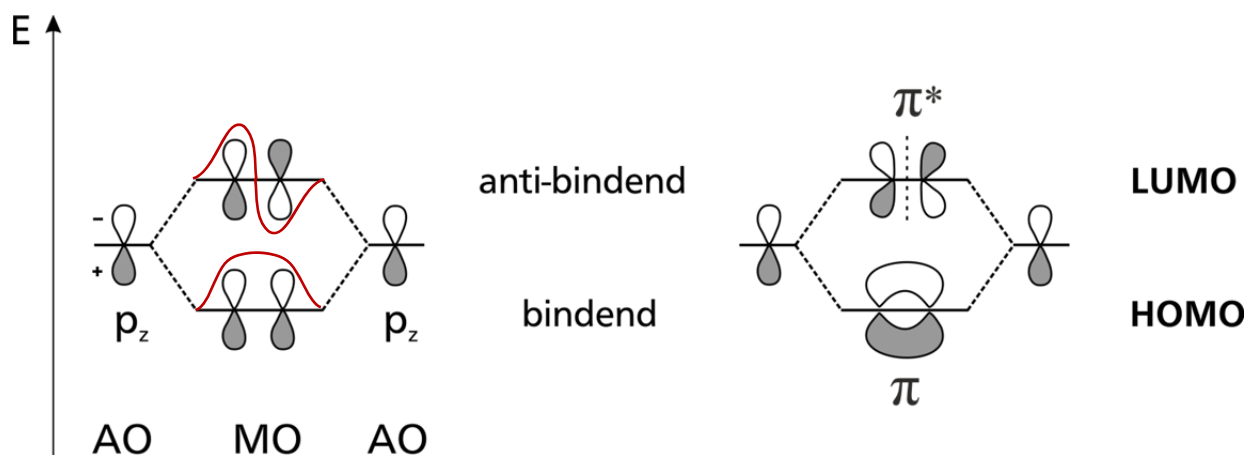


Abbildung 2-6: Molekülorbitalenergiendiagramm von Ethen mit der Orbitalorientierung und schematische Darstellung der Wellenfunktion (links) und den resultierenden Molekülorbitalen (rechts).

Durch Wechselwirkungen der Atomkerne bei der Annäherung werden die Molekülorbitale aufgespalten, sodass im Vergleich mit dem basierenden  $p_z$ -Atomorbital (AO) ein energetisch abgesenktes  $\pi$ -Molekülorbital und ein energetisch angehobenes  $\pi^*$ -Molekülorbital entsteht. Diese unterscheiden sich auch in der Wellenfunktion der Elektronen in den Molekülorbitalen: Wenn die Wellenfunktion ihr Vorzeichen nicht ändert, können die Orbitale konstruktiv überlappen und das stabile, bindende  $\pi$ -Molekülorbital bilden. Ändert aber die Wellenfunktion ihr Vorzeichen, ist die Elektronendichte zwischen den Kernen gering und auf der Bindungsebene, dem sogenannten „Knoten“, null. Es entsteht das anti-bindende  $\pi^*$ -Molekülorbital.

Wenn das konstitutionell einfachste, halbleitende Polymer Polyacetylen betrachtet wird, kann dieses als im Idealfall unendliche Aneinanderreihung von Ethen-Einheiten aufgefasst werden, die alternierend mit Einfachbindungen verbunden sind. Allerdings sind die Doppelbindungen, wie Experimente belegen, im Grundzustand nicht über das Polymer hinweg delokalisiert.<sup>[60]</sup> Vielmehr besteht ein messbarer Längenunterschied zwischen den alternierenden Einfach- und Doppelbindungen. Als Konsequenz dessen existiert hier auch die von Polyenen bekannte *cis/trans*-Isomerie.<sup>[60]</sup> Die  $\pi$ -Molekülorbitale des Polyacetylens werden durch die Linearkombination der  $p_z$ -Atomorbitale der vielen Kohlenstoffatome der Polymerkette gebildet. Dabei werden mit jeder LCAO die Energieniveaus des HOMOs erhöht, da durch die zunehmend uneinheitlichere Orientierung der Orbitale weniger Energie durch die Überlappung der Wellenfunktionen gewonnen werden kann. Der gegenteilige Effekt führt zur Erniedrigung der energetischen Zustände des LUMOS.<sup>[61]</sup> Zusätzlich kann nach dem PAULI-Prinzip jeder energetische Zustand maximal von zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin

besetzt werden, sodass für unendlich viele Elektronen auch unendlich viele Zustände zur Verfügung stehen müssen.<sup>[59]</sup> Damit nähern sich die beiden Grenzorbitale immer weiter an einander an bis, im Idealfall, eine bandartige Struktur entstehen sollte (Abbildung 2-7).<sup>[62-63]</sup>

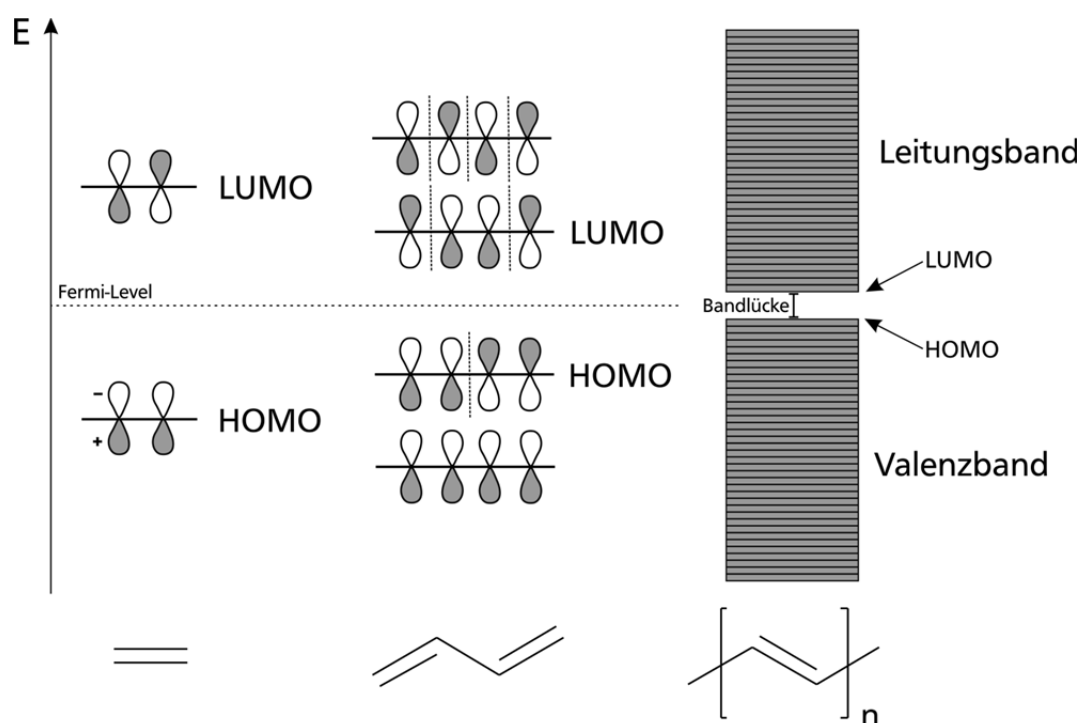
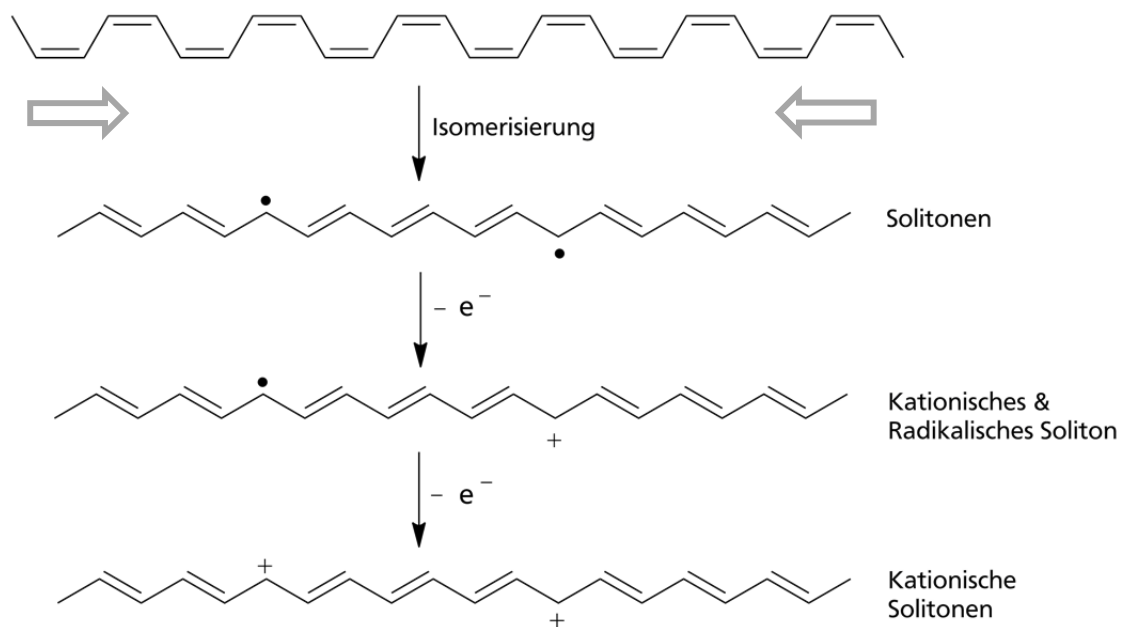


Abbildung 2-7: Molekülorbitaldiagramm von Ethen über Butadien zu Polyacetylen.

Die Konjugation der  $\pi$ -Elektronen zwischen den  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen des Polyacetylens ermöglicht theoretisch die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen über die Polymerkette. Trotzdem wird spektroskopisch eine Bandlücke von etwa 2 eV für sehr lange Polyene beobachtet.<sup>[64]</sup> Polymere mit konjugierten Doppelbindungen sind also meist nicht intrinsisch leitfähig, da die  $\pi$ -Orbitale nicht über die ganze Kette überlappen und so die Ladungsträger nicht effektiv transportiert werden können. Dieser Effekt entsteht nach dem PEIERLS Theorem durch die schwingungsinduzierte Verformung des quasi-eindimensionalen Polyacetylens.<sup>[65]</sup> Die Leitfähigkeit des Materials wird daher erst durch Dotierung mit einem Fremdmaterial möglich, das entweder ein Elektron aus dem Polymer entfernt (p-halbleitend) oder ein Elektron überträgt (n-halbleitend). Mögliche Dotierungsmittel können zum Beispiel Jod, Arsenpentafluorid, Bortrifluorid, Brom oder Natrium sein.<sup>[66]</sup> Ein Modell zur Erklärung dieses Phänomens basiert auf sogenannten Solitonen. Diese sind spezielle elektronische Zustände, die keine Ladung, sondern Radikalcharakter aufweisen und die sich über eine konjugierte Polymerkette hinweg bewegen können.<sup>[67]</sup> Diese Quasi-Teilchen werden beispielsweise gebildet, wenn im Zuge der *cis/trans*-Isomerisierung des Polyacetylens zwei entartete Zustände aufeinander treffen.<sup>[64]</sup> Wenn im undotierten Zustand zwei so entstandene

Solitonen aufeinander treffen, können sie unter Bildung einer weiteren Doppelbindung rekombinieren und sich so auslöschen. Entsprechend gering ist ihre Konzentration im Polyacetylen selbst, was die nur sehr geringe Leitfähigkeit im undotierten Zustand begründet.<sup>[68]</sup> Durch Dotierung werden die neutralen Solitonen zu positiven bzw. negativen Solitonen oxidiert bzw. reduziert. Diese geladenen Solitonen stoßen sich durch COULOMBSche Wechselwirkungen gegenseitig ab und können somit nicht mehr durch Rekombination vernichtet werden. Dadurch kann sich die Ladungsträger-Konzentration im Material mit dem Reaktionsfortschritt erhöhen und das Polymer wird substanziell leitfähiger (Schema 2-1).<sup>[59]</sup> Allerdings kann so die Leitfähigkeit nicht unbegrenzt gesteigert werden, da ein strukturabhängiger Maximalwert von Solitonen pro Wiederholungseinheit besteht.



Schema 2-1: Solitonenentstehung durch entgegen gerichtete Isomerisierung entlang der Polymerkette am Beispiel von Polyacetylen.

Der Ladungstransport kann aber trotzdem – ähnlich wie bei Metallen – über eine Bandstruktur beschrieben werden, da durch die Ausbildung von konjugierten Segmenten die gesamte Kette als konjugiert aufgefasst werden kann. Durch die Bildung dieses Solitonenbands wird die vorhandene Bandlücke geschlossen und das Bändermodell kann angewendet werden. Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von dotierten Polyacetylenen wird hingegen eine Abnahme der Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur festgestellt.<sup>[69]</sup> Dieses Phänomen kann durch eine strukturelle Unregelmäßigkeit des Materials erklärt werden: Es existieren hoch geordnete „Inseln“ mit metallischer Leitfähigkeit im Material, die durch einen Ladungstransport über „Hüpfen“ verbunden werden.<sup>[70]</sup> Dieser Hüpfprozess ist

ein quantenmechanischer Mechanismus, der auch für die Übertragung der Ladungsträger zwischen den einzelnen Polymerketten sorgt. Bei nicht-polymeren, also kleinen organischen Halbleiter-Molekülen dominiert im Normalfall der Ladungstransport über den Hüpfprozess.<sup>[54]</sup> Nur bei hochreinen Materialien mit geeigneter elektronischer Struktur und einer stark ausgeprägten Ordnung kann Ladungstransport entsprechend einer Bandstruktur beobachtet werden.<sup>[71]</sup> Der Hüpfprozess ist quantenmechanisch gesehen ein Tunneln der Ladungsträger von einem besetzten, lokalen Zustand zu einem unbesetzten.<sup>[72]</sup> Die Dichteverteilung der lokalen Energiezustände (DOS, *density of states*) kann durch eine GAUSS-Verteilung beschrieben werden.<sup>[73]</sup> Da Ladungsträger aber immer nur zwischen Zuständen gleicher Energie tunneln können, muss die Energiedifferenz ausgeglichen werden. Dies geschieht über Wechselwirkungen mit Phononen. Im Fall des Hüpfens auf einen energetisch höheren Zustand wird durch Absorption eines Phonons das Elektron aus seinem Grundzustand  $E_0$  angehoben, kann dann zwischen den Zuständen tunneln und geht durch Emission eines Phonons in einen energetisch tieferen Zustand über (Abbildung 2-8).<sup>[72]</sup>

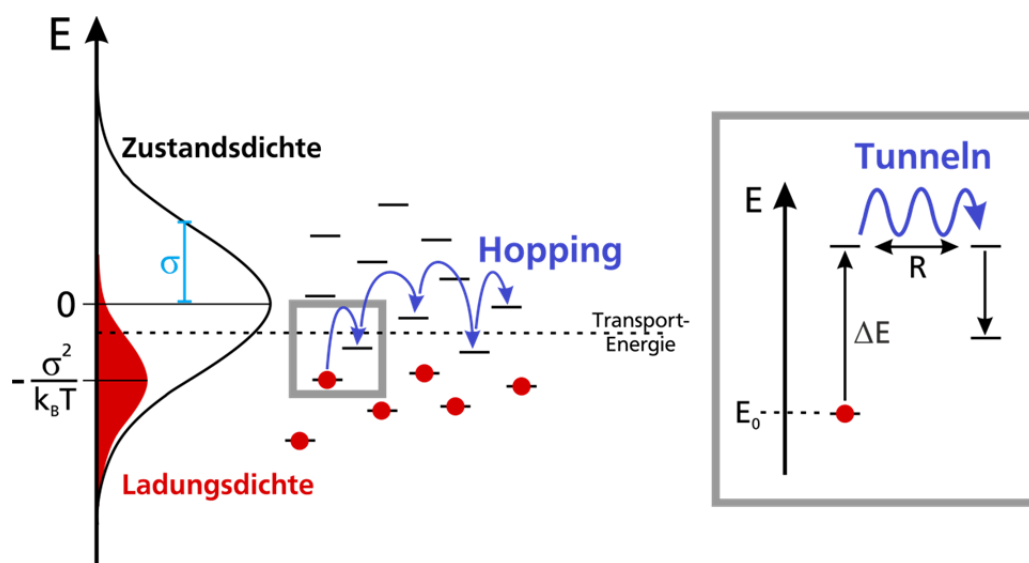


Abbildung 2-8: Hüpfprozess von Ladungsträgern in einem Halbleiter mit der Darstellung der Verteilung aller möglichen Zustände (Zustandsdichte) und der Verteilung der besetzten, lokalen Zustände (Ladungsdichte).

In diesem Kontext beschreibt  $\sigma$  die Standardabweichung, d.h. die Breite der Zustandsdichteverteilung, und  $\sigma^2/k_B T$  die Gleichgewichtsenergie, bei der die Ladungsträgerdichteverteilung ihr Maximum hat.<sup>[74]</sup> Nach MILLER und ABRAHAM hängt die Rate des Hüpfprozesses  $\nu$  nicht nur vom Energieunterschied  $\Delta E$  der beteiligten Zustände ab, sondern auch von ihrem Abstand  $R$ . Dies kann ebenfalls quantenmechanisch erklärt werden, da für ein erfolgreiches Hüpfen die Wellenfunktionen der Zustände überlappen müssen.<sup>[72]</sup> Falls der Energieunterschied kleiner als 0 ist, fließt aber nur der Term für die

Hüpfwahrscheinlichkeit ein, der Term für die Absorptionswahrscheinlichkeit eines Phonons entfällt.<sup>[74]</sup>

$$v = v_0 \begin{cases} \exp \left( -2 \alpha R - \frac{\Delta E}{T k_B} \right) & \Delta E > 0 \\ \exp (-2 \alpha R) & \Delta E < 0 \end{cases} \quad (3)$$

Hier ist  $v_0$  die *attempt-to-jump frequency*,  $\alpha$  die räumliche Abnahme der elektronischen Wellenfunktion,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Ohne ein äußeres, elektrisches Feld geschehen diese Hüpfprozesse in ihrer Richtungsabhängigkeit rein zufällig, sodass kein gerichteter Ladungstransport und damit keine makroskopisch messbare Leitfähigkeit zustande kommt. Wenn aber ein Feld angelegt wird, induziert dieses einen an der Feldrichtung ausgerichteten Gradienten der lokalen Zustände, sodass ein gerichteter Transfer stattfinden kann.<sup>[72]</sup> Falls jedoch Verunreinigungen im Halbleiter vorhanden sind, können diese als Ladungsträgerfallen wirken und den Ladungsträgertransport reduzieren oder sogar verhindern. So wird ersichtlich, warum organische Halbleiter eine hohe Reinheit aufweisen müssen, um effektiven Ladungstransport zu gewährleisten.<sup>[75]</sup>

### 2.2.2. Intermolekulare Anordnung in Kristallstrukturen

Nicht nur Verunreinigungen im Material können für eine Ladungsträgerlokalisierung verantwortlich sein. Vielmehr stellen z.B. auch die Korngrenzen der Kristallite des Halbleiters eine Energiebarriere für migrierende Ladungsträger dar. In Folge dessen müssen sie mehr Energie aufwenden, um diese Grenze zu überwinden. Somit haben auch strukturelle Besonderheiten der Moleküle durch ihre Auswirkung auf das Kristallisationsverhalten einen großen Einfluss auf die Ladungsträgermobilität. Für den Ladungstransport ist vor allem die Überlappung der  $\pi$ -Orbitale der Moleküle von großer Bedeutung. Diese kann allerdings durch eine ungünstige Kristallstruktur des Halbleiters reduziert werden, vor allem wenn die Moleküle gewinkelt oder mit den Kanten zueinander stehen (Abbildung 2-9).<sup>[76]</sup>

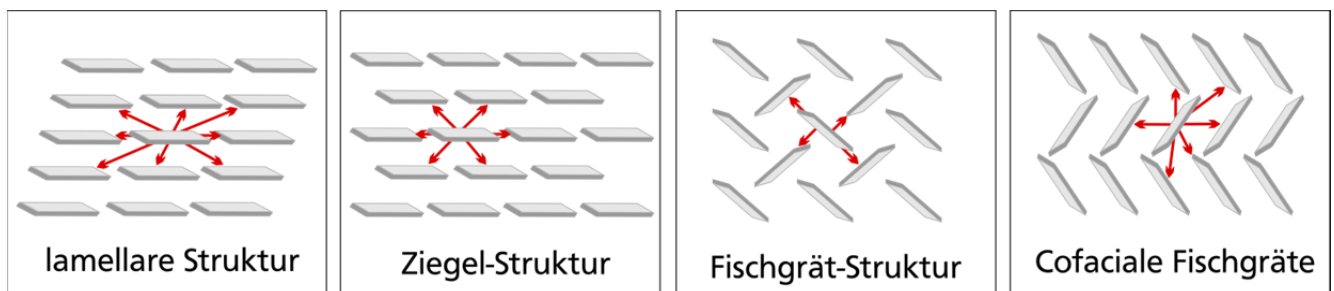


Abbildung 2-9: Verschiedene Kristallstrukturen mit Ladungstransportrichtungen (rote Pfeile).

Theoretisch sollte die Ziegel-Struktur für den effizientesten Ladungstransport sorgen, da hier die  $\pi$ -Orbitalüberlappung am größten und gleichzeitig intermolekulare, elektrostatische Abstoßungen minimiert sind.<sup>[76]</sup> Tatsächlich kristallisieren aber die organischen Moleküle mit den bisher höchsten gemessenen Ladungsträgermobilitäten, Pentacen **1** und Rubren, in der Fischgrät-Struktur.<sup>[77-78]</sup> An Pentacen kann exemplarisch verdeutlicht werden, wie Löslichkeits-vermittelnde Seitengruppen in Abhängigkeit ihrer Position am Grundkörper des Halbleiters und ihrer Form das Packungsverhalten im Kristall verändern (Abbildung 2-10): Durch die Substitution mit Tri(isopropyl)silylethynyl-Seitenketten (TIPS) an Position 6 und 13 ändert sich die Kristallstruktur von der Fischgrät- zur Ziegel-Struktur.<sup>[79]</sup> So wird eine höhere Leitfähigkeit als bei vergleichbaren, substituierten Pentacenen erreicht, da ein zweidimensionales Netzwerk mit starken Orbitalüberlappungen gebildet werden kann.<sup>[80]</sup> Die Änderung der Kristallstruktur kann auch die Leitfähigkeit gegenüber dem Ausgangsmaterial verbessern: Die regioregulären Seitenketten in Poly-3-hexylthiophen **3** (P3HT) dirigieren die Ausrichtung der lamellaren Kristallstruktur des Halbleiters relativ zum Substrat und steigern damit die Leitfähigkeit um den Faktor 100.<sup>[81]</sup>

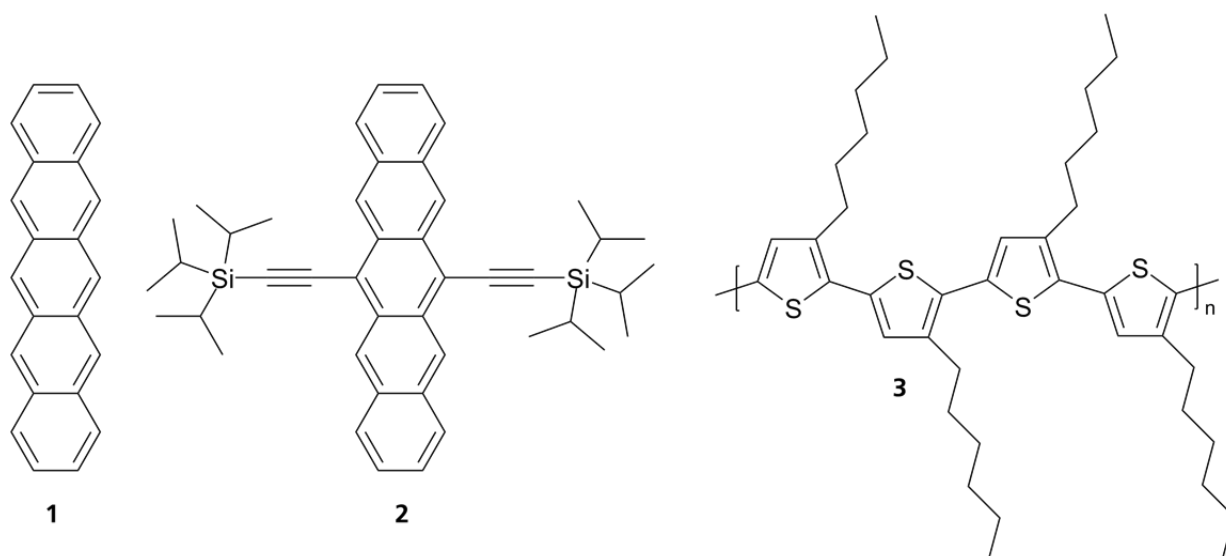


Abbildung 2-10: Strukturformeln von Pentacen **1**, TIPS-Pentacen **2** und Poly-3-hexylthiophen **3**.

Da kleine organische Moleküle im Kristallit aber nur durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten werden, können durch sterische Effekte der Seitengruppen auch leicht Defekte im Kristallgitter hervorgerufen werden. Dies kann die Etablierung einer durchgehenden Filmmorphologie erschweren, die für einen effizienten Ladungstransport im Halbleiter wichtig ist (Abbildung 2-11).<sup>[82]</sup>

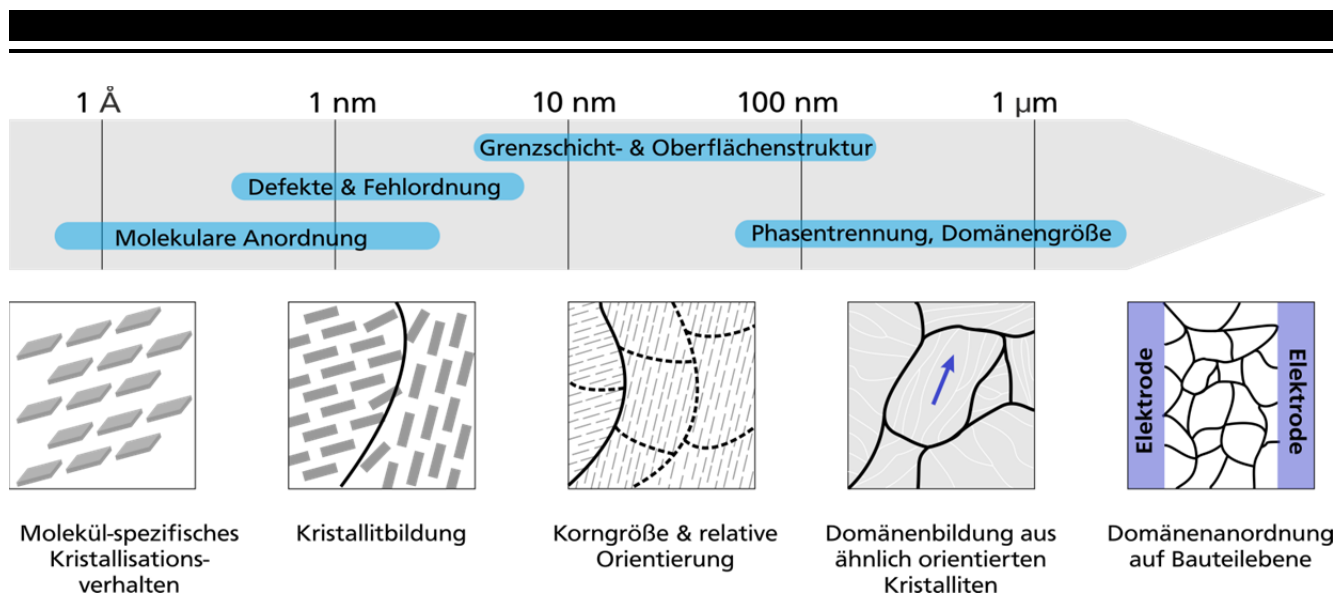


Abbildung 2-11: Morphologien eines polykristallinen Films eines organischen Halbleiters (angelehnt an TONEY<sup>[82]</sup>).

Abhängig von der Kristallstruktur des Halbleiters und den Kristallisationsbedingungen bilden sich unterschiedlich große Kristallite aus, die durch sogenannte Korngrenzen voneinander getrennt sind. Verschiedene Kristallite mit ähnlicher Orientierung können zu einer Domäne zusammengefasst werden, innerhalb derer der Ladungstransport entlang der Vorzugsrichtung quasi ungehindert verlaufen kann.<sup>[82]</sup> Die Anordnung und Größe dieser Domänen ist eine wesentliche Variable für die Qualität des resultierenden Bauteils, da der Ladungstransport an Korn- und Domänengrenzen erschwert ist. Die zur Bewertung des Bauteils benötigte Analytik der Filmmorphologie gestaltet sich in dieser Hinsicht aber als schwierig, da die verschiedenen Formen der Mikrostruktur sich über einen Bereich von wenigen Ångström bis zu mehreren Mikrometern erstrecken. Es kommen hier vor allem Röntgenstrahlen-basierte Methoden zum Einsatz, da deren Wellenlänge dieselbe Größenordnung wie die untersuchten morphologischen Phänomene hat.<sup>[82]</sup> Am häufigsten wird hierbei die Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) verwendet, weil hiermit der Gitterabstand der Kristallite und auch die Korngröße und Kohärenzlänge bestimmt werden können.<sup>[82]</sup> Außerdem ist es wichtig, die Kristallstruktur des organischen Halbleiters im Film auf dem jeweiligen Substrat zu untersuchen, da diese einen Einfluss auf die ausgebildete Morphologie hat. Um nur den dünnen Halbleiterfilm zu untersuchen und nicht das darunter liegende Substrat, hat sich aufgrund der geringeren Eindringtiefe des Röntgenstrahls in die Probe die Röntgenstreuung bei streifendem Einfall (GIXS) etabliert.<sup>[81]</sup> Bei nicht-kristallinen Proben hat sich WAXS jedoch nicht sehr aussagekräftig gezeigt. Hier wird vorzugsweise die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) verwendet, mithilfe derer Domänenengrößen in mehrphasigen Systemen bestimmt werden können. Dies hat sich besonders bei der Untersuchung der Phasentrennung von Blend-



basierten Solarzellen als hilfreich erwiesen.<sup>[83]</sup> Außerdem können auch optische Mikroskopie mit Polarisationsfilter zur Analyse von Domänen und der relativen Orientierung der enthaltenen Kristallite, Rasterkraftmikroskopie (AFM) für die Filmoberfläche und -beschaffenheit, und Raster-Kelvin-Mikroskopie zur Aufzeichnung von Ladungsträger- und Fallenzustandslokalisierung verwendet werden.<sup>[82]</sup>

### 2.2.3. Grenzorbitale in organischen Halbleitern

Nicht nur auf die Kristallisationseigenschaften des Halbleiters hat der strukturelle Aufbau der Moleküle Auswirkung, sondern auch auf die Lage der Molekülorbitale.<sup>[54]</sup> Die energetische Lage der Grenzorbitale kann durch die Inkorporation von Fremdatomen oder funktionellen Gruppen in den Grundkörper des Ausgangsmoleküls moduliert werden. In diesem Kontext wird von  $\pi$ -Donoren bzw.  $\pi$ -Akzeptoren gesprochen, da diese Elemente oder Gruppen die Elektronendichte des bestehenden,  $\pi$ -konjugierten Moleküls erhöhen bzw. verringern. Hier wird die Elektronegativität der beteiligten Elemente als Hauptindikator benutzt:  $\pi$ -Akzeptoren sind oft elektronegativer und  $\pi$ -Donoren elektropositiver. In der HÜCKEL-Theorie wird dabei die Orbital-Energie von Kohlenstoff als Maßstab benutzt. Das heißt, dass elektroneivere Elemente eine niedrigere Orbital-Energie haben als Kohlenstoff und weniger elektronegative analog eine höhere Energie.<sup>[54]</sup> Bei der Modifikation von organischen Molekülen wird weiterhin unterschieden zwischen der Substitution eines Kohlenstoffatoms (Abbildung 2-12) oder der Anbindung einer funktionellen Gruppe.<sup>[54]</sup>

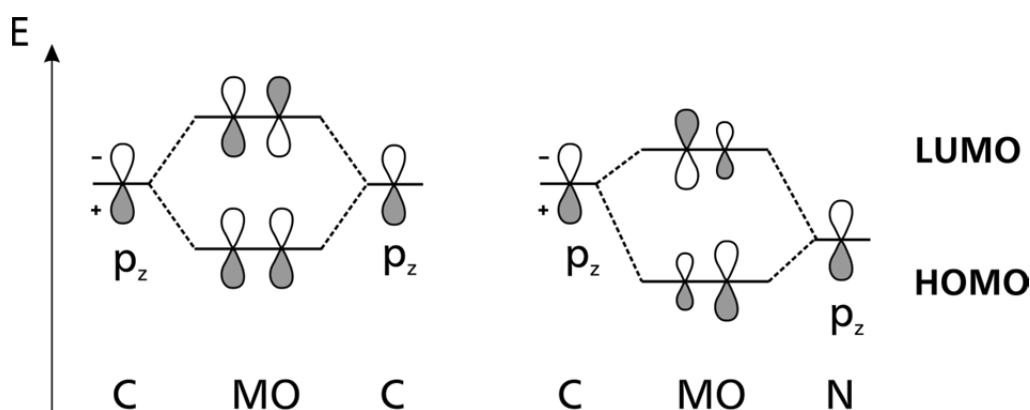


Abbildung 2-12: Molekülorbitale von Ethen vor und nach der Substitution mit Stickstoff (in Anlehnung an<sup>[54]</sup>).

Bei der Substitution eines  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms durch ein elektroneiveres Stickstoffatom werden die Grenzorbital-Energien des neuen Moleküls abgesenkt und damit das Molekül stabilisiert.<sup>[84]</sup> Außerdem ist die entstandene Bindung polarisiert, da die

---

Elektronendichte im Grundzustand zum elektronegativeren Stickstoff hin verschoben ist und dieser somit eine negative Partialladung trägt. Die Addition einer funktionellen Gruppe basiert auf demselben Prinzip.<sup>[85]</sup>

Die Lage der Grenzorbitale kann experimentell unter anderem durch Cyclovoltammetrie (CV) bestimmt werden. Hier wird durch ein System aus drei Elektroden eine bestimmte Spannung an die Probenlösung angelegt und der Strom aufgezeichnet, der für die Wahrung dieser Spannung benötigt wird.<sup>[86-87]</sup> Falls elektrochemische Prozesse wie Oxidation bzw. Reduktion in der Probe ablaufen, wird dies in der Strom-Spannungskurve durch das Auftreten von Minima bzw. Maxima abgebildet. Aus dem Onset-Punkt der Peaks des ersten Redox-Prozesses kann das Ionisationspotential bzw. die Elektronenaffinität ausgerechnet und damit die HOMO-LUMO-Lagen bestimmt werden.<sup>[87-88]</sup> Bei Materialien mit tief liegenden HOMOs ist manchmal nicht möglich, das Ionisationspotential durch CV zu messen.<sup>[89]</sup> In diesem Fall kann auch die UV/Vis-Spektroskopie eingesetzt werden: Durch auf die Probenlösung eingestrahktes Licht kann ein Elektron durch Absorption eines Photons in ein energetisch höheres Orbital angeregt werden. Der Übergang vom HOMO zum LUMO benötigt dabei die geringste Energie und kann im Spektrum entsprechend dem Peak bei der höchsten Wellenlänge zugeordnet werden.<sup>[90]</sup> Wird der Onset-Punkt dieses Peaks bestimmt, kann aus der entsprechenden Wellenlänge  $\lambda$  die Energie  $E$  des absorbierten Photons ausgerechnet werden. Diese entspricht dem Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO, der sogenannten optischen Bandlücke.<sup>[87]</sup> Hier ist  $h$  das PLANCKsche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.

$$E = h \cdot c / \lambda \quad (4)$$

Somit kann die HOMO-Energie durch Subtraktion der errechneten Energie der Bandlücke von der LUMO-Energie erhalten werden.<sup>[87]</sup> Eine wichtige Methode zur direkten Bestimmung der HOMO-LUMO-Lagen ist die Photoelektronenspektroskopie (PES).<sup>[91]</sup> Hierbei wird ausgenutzt, dass Elektronen nicht nur durch Absorption eines Photons angeregt werden, sondern auch aus dem Material emittiert werden können.<sup>[91]</sup> Durch die Detektion dieser Elektronen und ihrer Energie kann die Energielage des Ursprungsorbitals bestimmt werden. In Kombination mit der inversen PES, bei der Elektronen in das Material eingestrahlt und in Folge dessen Photonen emittiert werden, können so die HOMO-LUMO-Lagen gemessen werden.<sup>[91]</sup>

Die genaue Lage der Grenzorbitale ist besonders wichtig für die korrekte Auswahl des Elektrodenmaterials für ein Bauteil, da die Ladungsträger möglichst gut von der Elektrode in das jeweilige Grenzorbital des Halbleiters übertragen werden müssen. Im Fall von

---

n-Halbleitern sind das Elektronen, die in das LUMO des organischen Materials injiziert werden. Als allgemeine Bedingung für die Stabilität des entstehenden, molekularen Anions wurde experimentell eine LUMO-Energie von -4 eV oder weniger identifiziert.<sup>[92]</sup> Diese Limitation liegt in den Charakteristika der Reaktion der organischen Moleküle mit vorhandenem Sauerstoff begründet: Wenn das Reduktionspotenzial der Oxidation größer als 0,57 V (vs. Kalomelektrode [SCE]) ist, kann das molekulare Anion durch Sauerstoff oxidiert werden und der Ladungstransport ist gestoppt.<sup>[93]</sup> Dieses Reduktionspotenzial entspricht in etwa genannter LUMO-Lage von -4 eV. Der n-Halbleiter weist also nicht eine intrinsische Instabilität auf, sondern eine Oxidationsanfälligkeit.<sup>[94]</sup> Da die meisten organischen Halbleiter aber deutlich höhere LUMO-Energien haben, müssen diese durch die Inkorporation von  $\pi$ -Akzeptoren abgesenkt werden.

Die Stabilität des Halbleiters kann auch durch das Verhindern der Diffusion von Sauerstoff in den Halbleiter erhöht werden. Einerseits wird dies durch eine Erhöhung der Packungsdichte des Halbleiters ermöglicht, andererseits durch eine Vergrößerung der Kristallite, da Sauerstoff durch die Korngrenzen tief in die Halbleiterschicht eindringen kann.<sup>[95]</sup> Ein weiteres Problem bei der Verwendung von n-Halbleitern ist die Injektion der Elektronen von der Elektrode in den Halbleiter: Damit dabei keine hohe Injektionsbarriere vorliegt, soll die Austrittsarbeit der Elektrode im Bereich des LUMOs des Halbleiters liegen.<sup>[96]</sup> Aus diesem Grund müssten aber oxidationsempfindliche Materialien wie Aluminium, Calcium oder Barium verwendet werden, was eine aufwändige Verkapselung des resultierenden Bauteils erfordern würde. Deshalb wird weiterhin auf Gold-Elektroden zurückgegriffen, obwohl diese mit einer Austrittsarbeit von -5,1 eV einen verhältnismäßig großen Energieunterschied zum LUMO der meisten n-Halbleiter aufweisen.<sup>[20]</sup> Trotz all dieser Herausforderungen sind in den letzten Jahren große Fortschritte bei der Entwicklung von neuen Verarbeitungsmethoden, Molekülstrukturen und Synthesestrategien von organischen Halbleitern gemacht worden. Deren wichtigste Vertreter für die OFET-Anwendung sollen im nächsten Kapitel exemplarisch vorgestellt werden.

#### **2.2.4. Organische Halbleiter als Transportmaterialien in OFETs**

Wie bereits in den vorherigen Abschnitten erwähnt wurde, gibt es viele sehr unterschiedliche Voraussetzungen, die ein guter organischer Halbleiter erfüllen muss: Abgesehen von einer hohen Ladungsträgermobilität sind auch ein hohes On/Off-Verhältnis, gute Löslichkeit in

---

gängigen Lösungsmitteln, Bildung eines uniformen Films oder von Einkristallen und eine ausreichende Stabilität gegenüber Wasser- und Sauerstoff-Einwirkung von hoher Wichtigkeit.<sup>[97]</sup> Ein starker Fokus liegt auf der LUMO-Energielage bei n-Halbleitern, da diese eine Kennzahl für die Beständigkeit gegenüber Sauerstoff darstellt.<sup>[92]</sup> Im Folgenden wird vor allem auf die Ladungsträgermobilitäten eingegangen, da dieser Wert direkt von den meisten der oben genannten Eigenschaften beeinflusst wird. Allerdings muss ein Vergleich der Ladungsträgermobilitäten verschiedener Moleküle mit Bedacht erfolgen: Dieser Wert wird nicht nur von den strukturellen Eigenschaften des betreffenden Moleküls beeinflusst,<sup>[98]</sup> sondern spiegelt vielmehr die genaue Abstimmung des gesamten Bauteils wider.<sup>[76]</sup> Dabei spielt nicht nur die Kristallstruktur und Reinheit eine wichtige Rolle. Auch die Auswahl des Elektrodenmaterials zur Minimierung der Injektionsbarriere, des passenden Dielektrikums und die jeweilige Beschichtung können den Ladungstransport substantiell beeinflussen.<sup>[56]</sup> Ein weiterer Faktor ist die Anordnung der Moleküle im Film (siehe auch Kapitel 2.2.2.).<sup>[99]</sup> Diese wird unter anderem von der Verarbeitungsmethode des Halbleiters zur Herstellung der Schicht beeinflusst. So zeigen organische Halbleiter, die auf kleinen Molekülen basieren, bei der Verwendung in lösungsbasierten Verfahren geringere Mobilitäten als die entsprechenden Einkristalle.<sup>[23]</sup> Auch durch eine anisotrope Verarbeitung kann die Ladungsträgermobilität stark verbessert werden, da so eine bevorzugte Orientierung der Moleküle im Film induziert wird.<sup>[100-101]</sup> Auch die Umstände der Vermessung des Transistors können wichtig sein: Wird das Bauteil unter Schutzgas-Atmosphäre getestet, werden oft höhere Werte gemessen als unter Luft, da durch Sauerstoff und Wasser Fallen im Material entstehen können. Aus demselben Grund ist auch der Aufbau des Transistors wichtig, da bei manchen Architekturen eine intrinsische Verkapslung der Halbleiter-Schicht gegeben ist oder Probleme an der Grenzfläche verschiedener Schichten vermieden werden.<sup>[42, 102]</sup> Es wird also deutlich, dass viele unterschiedliche Faktoren wichtig für die Leistungsfähigkeit des Halbleiters sind und somit ein direkter Vergleich oft nur innerhalb einer Veröffentlichung möglich ist.

Eine variationsreiche Gruppe organischer Halbleiter sind die Naphthalintetracarboxydiimide (NDI; Abbildung 2-13). Diese Molekülklasse besteht aus einem Naphthalin-Grundgerüst, das mit zwei Imid-Gruppen an der *peri*-Position versehen ist. Durch den elektronenziehenden Effekt dieser funktionellen Gruppen ist das LUMO der meisten Vertreter dieser Verbindungsklasse sehr niedrig, sodass Elektronentransport stattfindet. Große Vorteile der NDIs sind zum einen die hohe Planarität der Moleküle, die die Kristallinität positiv beeinflusst,

und zum anderen die einfache Funktionalisierung durch Substitution am Stickstoff der Imid-Gruppen oder am aromatischen Grundkörper des Moleküls.

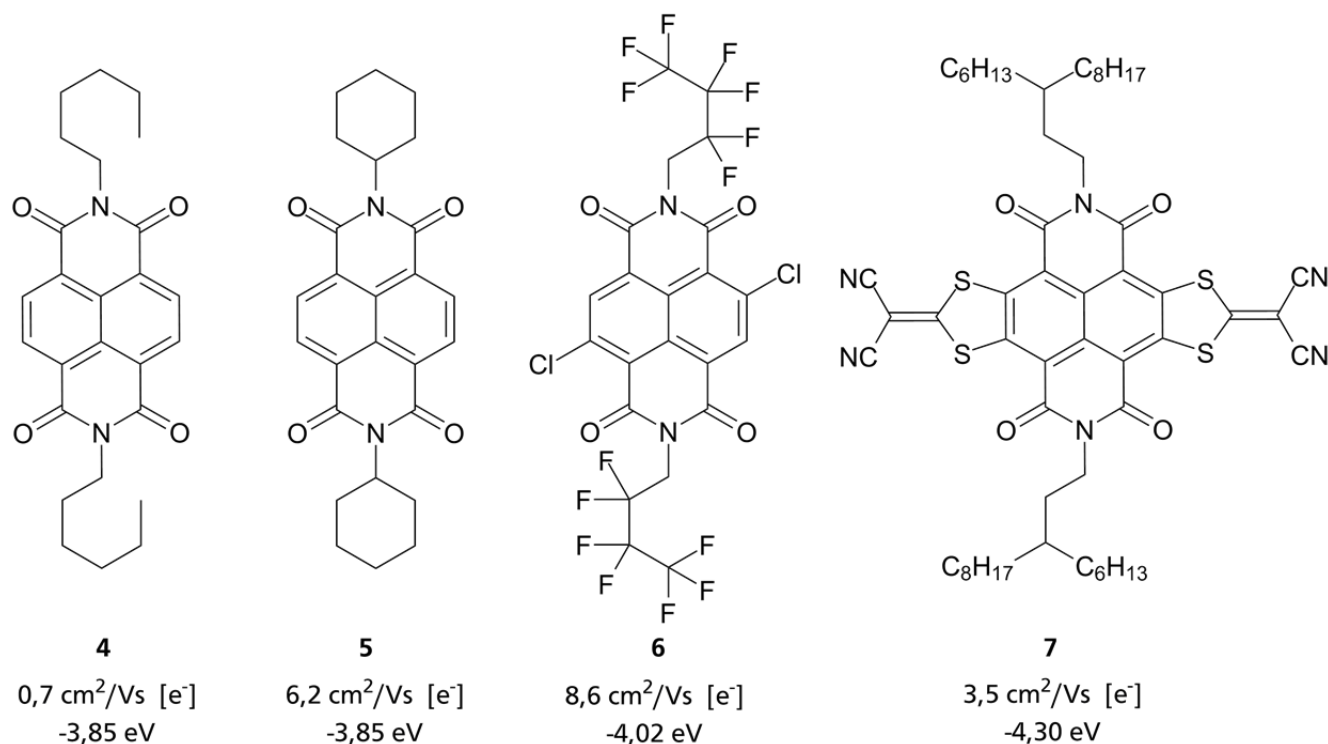


Abbildung 2-13: *Small Molecule*-Vertreter 4, 5 (Film, Vakuum Abscheidung (VD)), 6 (Einkristall) und 7 (Film, *spin coating*) der NDIs mit Elektronen-Mobilitäten [ $e^-$ ] und LUMO-Lagen.<sup>[103-105]</sup>

Anhand der beiden Alkyl-substituierten NDI-Derivate 4 und 5 kann gut der Einfluss des Substituenten auf die Kristallstruktur und damit auf die Mobilität von Ladungsträgern verdeutlicht werden: Durch den Cyclohexyl-Substituenten wird die Kristallstruktur und damit die Packungsdichte stark erhöht und somit der Ladungstransport begünstigt.<sup>[103]</sup> Daraus resultiert eine fast zehnfach höhere Mobilität bei unveränderter LUMO-Lage, welche allerdings über der -4 eV-Marke für Luft-Stabilität liegt. Mit der Einführung von Chlor-Substituenten am Naphthalin-Grundkörper und Austausch der Alkyl- durch Fluoralkyl-Seitenketten zum Molekül 6 kann die LUMO-Lage auf -4,02 eV abgesenkt werden.<sup>[104]</sup> Des Weiteren ist durch die Anordnung der Fluoralkyl-Seitenketten die Kristallstruktur so dicht gepackt, dass Sauerstoff oder Wasser den reaktiven Acen-Körper kaum erreichen können.<sup>[104]</sup> Ein weiterer interessanter Vertreter dieser Molekülklasse ist das am Grundkörper substituierte NDI 7 mit verzweigten Alkylseitenketten.<sup>[105]</sup> Durch Fusion der 2-(1,3-Dithiol-2-yliden)-malonitril-Einheit mit einem 1,3-Dithiolan-Derivat wird das planare  $\pi$ -Elektronensystem erweitert, die Kristallinität erhöht und das LUMO abgesenkt. So konnte ein vielversprechendes Molekül mit einer guten Ladungsträgermobilität und Luft-Stabilität entwickelt werden.<sup>[106]</sup>

In den letzten Jahren wurden die Naphthalintetracarboxydiimid-Grundkörper auch erfolgreich in Polymeren implementiert, die nach dem Donor-Akzeptor-Prinzip (D-A) aufgebaut sind.<sup>[107]</sup> Die intermolekularen Wechselwirkungen der Donor- und Akzeptor-Einheiten sollen hierbei den Ladungstransport zwischen den Ketten erleichtern.<sup>[108]</sup> Diese NDI-Polymere werden, wie die meisten halbleitenden Polymere, durch Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen der entsprechend difunktionalisierten Monomere hergestellt, entweder durch einen Stufen- oder Kettenwachstumsmechanismus.<sup>[109-110]</sup> Obwohl diese Synthesemethoden sehr vielseitig sind, ergeben sich doch einige Probleme durch die aufwändige Monomersynthese, Instabilität der metallorganischen Komponente und die teils stöchiometrische Entstehung von giftigen Nebenprodukten. Aus diesen Gründen hat sich aktuell immer mehr die direkte (Hetero)Arylierungs-Polymerisation verbreitet, die durch die direkte Kupplung der Monomere viele der vorher genannten Probleme vermeidet.<sup>[111]</sup>

Die NDI-basierten Donor-Akzeptor-Polymere **8** und **9** (Abbildung 2-14), ursprünglich entwickelt für organische Solarzellen,<sup>[112]</sup> weisen durch die Thiophen-Comonomere eine hohe Planarität und Konjugation auf. Aufgrund dessen bilden sich stäbchenförmige Polymerstrukturen aus, die gut für den anisotropen Ladungstransport entlang der Polymerkette geeignet sind.<sup>[113]</sup>

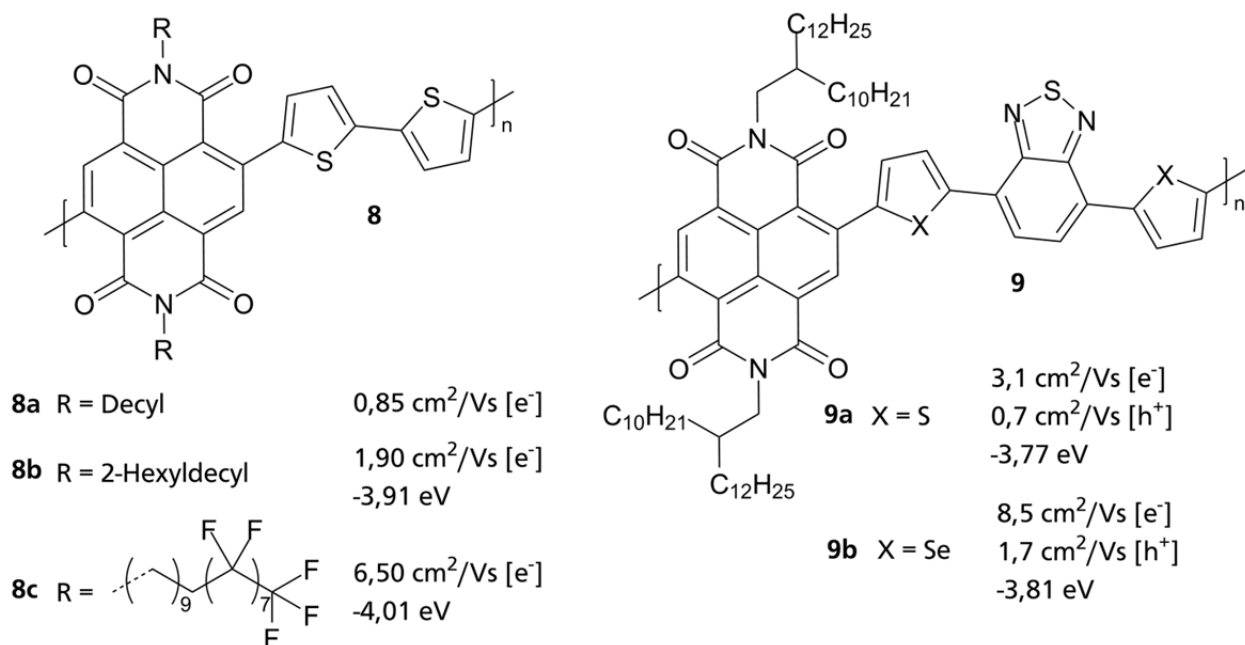


Abbildung 2-14: NDI-Thiophen-Copolymere **8** (Film, *spin coating*) und **9** (Film, *spin coating*) mit Elektronen- [e<sup>-</sup>] und Loch-Mobilitäten [h<sup>+</sup>] und LUMO-Energielagen.<sup>[112]</sup>

Auch hier kann durch die Modifikation der Seitenketten die Ladungsträgermobilität verbessert werden. Dabei haben sich verzweigte Alkylketten wie bei Polymer **8b**<sup>[114]</sup> gegenüber den

unverzweigten des Polymers **8a**<sup>[107]</sup> hervor getan. Weiter wurde von LEE *et al.* gezeigt, dass nicht nur die Länge der Alkylkette einen Einfluss auf die Morphologie hat, sondern auch der Abstand des Verzweigungspunkts zum Grundkörper.<sup>[114]</sup> In der sehr guten Mobilität des mit Polymers **8c** hergestellten Bauteils von 6,5 cm<sup>2</sup>/Vs zeigt sich auch hier der positive Effekt der Fluoralkyl-Seitenketten.<sup>[115]</sup> Dieser wird in diesem Fall einer Versteifung des Polymerrückgrats gut geschrieben, die in einer Kristallisation der Seitenketten begründet liegt: Hier wiesen beide Elemente, Polymer-Rückgrat und dessen Seitenketten, unabhängig voneinander kristalline Ordnung auf.<sup>[115]</sup> In einer weiteren Modifikation der NDI-Polymere wird eine Benzothiadiazol-Einheit eingeführt, sodass nun eine A-D-A-D-Struktur vorliegt. Dadurch können für das entsprechende Selenothiophen-Polymer **9b** sehr gute Mobilitäten festgestellt werden, während für die Thiophen-Variante **9a** etwas geringere Werte gemessen wurden.<sup>[116]</sup> Außerdem ist auch das LUMO-Level des Selenothiophen-Polymers etwas niedriger als das des Thiophen-Polymers. Beide Polymere haben sich aber in der *bottom-gate*-Transistor-konfiguration als nicht Luft-stabil erwiesen: Hier wird die Halbleiterschicht zuletzt aufgetragen und ist somit direkt der umgebenden Atmosphäre ausgesetzt. In der *top-gate*-Konfiguration dagegen wird der Halbleiter von Isolator und *gate*-Elektrode bedeckt, was in einer intrinsischen Verkapselung des Materials resultiert. So verbaut, weisen die beiden Polymere auch nach 100 Tagen nur einen vernachlässigbaren Rückgang der Mobilität auf.<sup>[116]</sup> Der positive Effekt der Selen-Substitution liegt darüber hinaus in dem - im Vergleich zum Schwefel - größeren leeren p-Orbital begründet. So steigt die Orbitalüberlappung und damit die intermolekularen Se··Se-Wechselwirkungen an. Aus diesem Grund verkürzen sich die lamellaren  $\pi$ - $\pi$ -Packungsabstände, wodurch höhere Mobilitäten ermöglicht werden.<sup>[116-117]</sup> Interessant ist hierbei, dass durch die Akzeptor-Komponenten im Polymer das HOMO so weit erhöht wird, dass es zu ambipolarem Verhalten kommt, das heißt, der Halbleiter zeigt sowohl n- als auch p-Leitung. Diese Tatsache vereinfacht die Herstellung eines komplementären Schaltkreises (CMOS), da für die n- und p-leitenden Transistoren derselbe Halbleiter verwendet werden kann.<sup>[118]</sup> Leider zeigen solche Bauteile bisher ein recht niedriges On/Off-Verhältnis und einen hohen Leckstrom, was zu einem erhöhten Stromverbrauch führt. Die Problematik kann durch Dotierung des Halbleiters mit Fremdmaterialien gelöst werden, die durch passende Grenzorbital-Lagen den Elektronen- oder Loch-Transport blockieren und so einen ambipolaren Halbleiter in einen unipolaren p- oder n-Halbleiter konvertieren.<sup>[119]</sup> Eine Erweiterung des aromatischen Grundgerüsts vom Naphthalin zum Perylen geht nicht nur einher mit einer weiteren Erhöhung der Planarität des Moleküls, sondern – durch die

erweiterte Konjugation – auch mit einer Erhöhung der energetischen Lage des HOMO und einer entsprechenden Absenkung des LUMO.<sup>[91]</sup> Die Perylentetracarboxydiimide (PeDI) stellen damit ebenfalls vielversprechende Materialien für n-Halbleiter dar. Exemplarisch sei dies am Molekül **10**<sup>[120]</sup> und seinem Dicyano-substituierten Analogon **11**<sup>[121]</sup> verdeutlicht. Diese weisen durch die bereits erwähnten Fluoralkyl-Seitenketten sehr gute Ladungsträgermobilitäten auf (Abbildung 2-15).

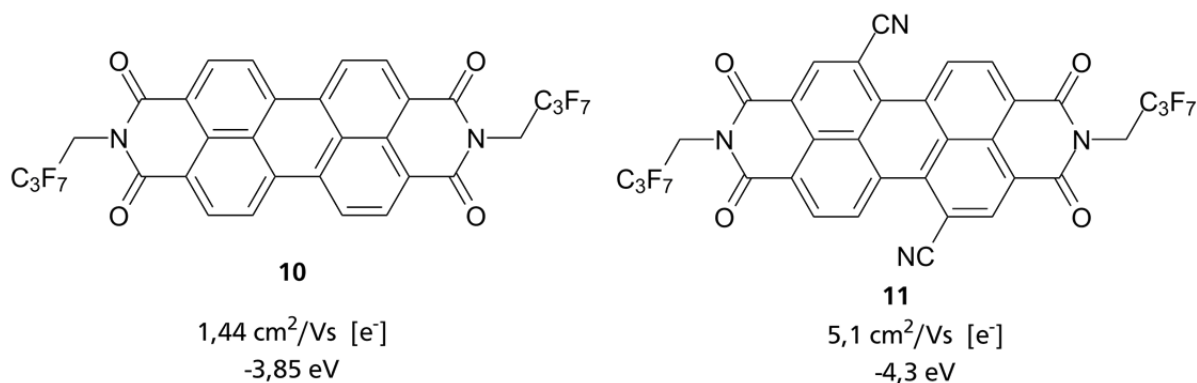


Abbildung 2-15: *Small Molecule*-Vertreter **10** (Film, VD) und **11** (Einkristall) der Perylentetracarboxydiimide mit Ladungsträger-Mobilitäten und LUMO-Lagen.

Durch die Elektronen-ziehenden Cyano-Substituenten am Grundkörper des PeDI-Derivats **11** wird erwartungsgemäß das LUMO-Level abgesenkt, sogar unter die kritische -4 eV-Marke. Zusätzlich wird auch die Löslichkeit des Materials verbessert.<sup>[122]</sup> Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft des Moleküls **11** ist der bandähnliche Ladungstransport, der durch die Zunahme der Mobilität mit abnehmender Temperatur und der Beobachtung des HALL-Effekts charakterisiert wird.<sup>[121]</sup> Diese beiden Effekte wurden erstmals an Rubren beobachtet, was die Möglichkeit von Band-ähnlichem Ladungsträgertransport bei kleinen organischen Molekülen bewies.<sup>[123]</sup>

Auch Donor-Akzeptor-Polymere mit Isoindigo-Derivaten als Akzeptor-Komponente haben in Kombination mit Thiophen als Donor in den letzten Jahren sehr gute Ladungsträger-Mobilitäten gezeigt (Abbildung 2-16), sowohl für Elektronen als auch für Löcher.<sup>[124-125]</sup> Bei der Betrachtung der Mobilitäten der Diazaisoindigo-Copolymere **12** fällt auf, dass in der *bottom-gate*-Konfiguration (BG) nur Lochtransport beobachtet wird, während in der *top-gate*-Konfiguration (TG) beide Ladungsträger transportiert werden. Dies liegt wieder in der intrinsischen Verkapselung der TG-Bauteile begründet: Da die Bauteile unter Luft-Atmosphäre gemessen wurden, wird in der BG-Konfiguration der Elektronen-Transport durch den Kontakt mit Sauerstoff unterdrückt, wodurch gleichzeitig durch den Dotierungseffekt der



Lochtransport verbessert wird.<sup>[124]</sup> Allerdings wurde die Stabilität des Bauteils nicht über einen längeren Zeitraum untersucht, sodass keine Aussage getroffen werden kann, ob die Reaktion mit Sauerstoff dem Bauteil längerfristig Schaden zufügt.<sup>[124]</sup> Beim Vergleich der Polymere mit unterschiedlichen Alkylseitenketten fällt deutlich auf, dass sich die Mobilität verdoppelt, wenn der Verzweigungspunkt der Alkylkette weiter vom Isoindigo-Grundkörper entfernt ist,<sup>[124]</sup> eine Beobachtung die schon bei den NDI-Thiophen-basierten Copolymeren gemacht worden ist.<sup>[114]</sup>

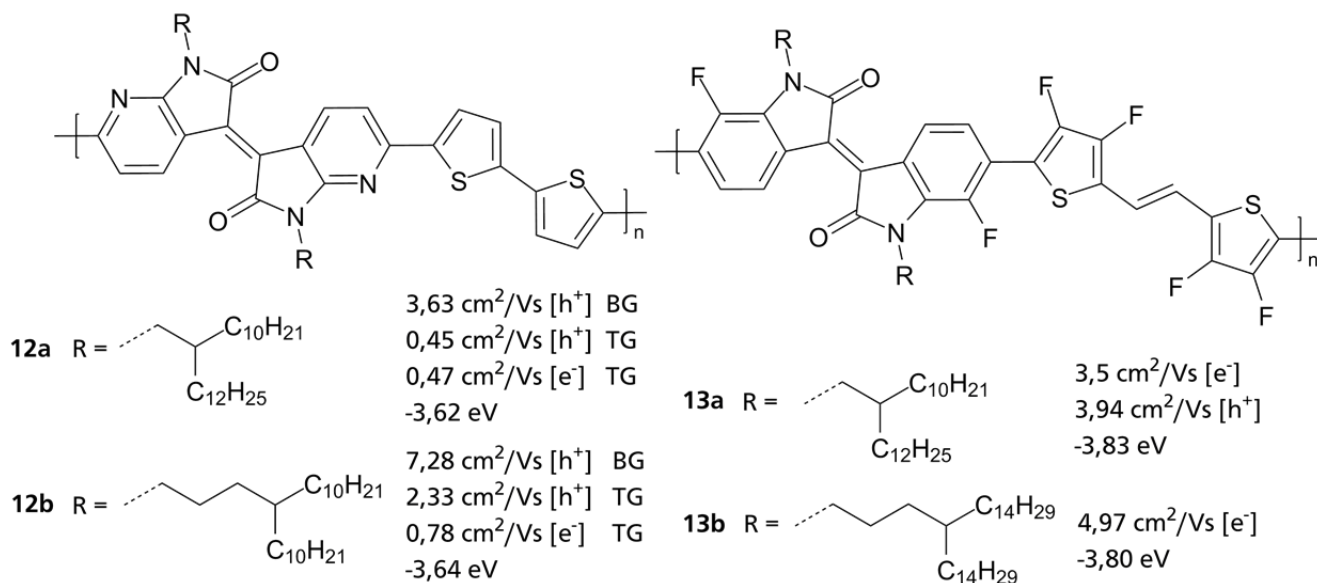


Abbildung 2-16: Isoindigo-Thiophen-Copolymere **12** und **13** (Film, *spin coating*) mit Ladungsträger-Mobilitäten und LUMO-Lagen.

Trotz der Stickstoff-Substitution im Grundkörper der beiden Polymere **12a** und **12b** sind die Elektronenmobilitäten recht niedrig, was wahrscheinlich in der hohen LUMO-Lage und der damit zu hohen Injektionsbarriere begründet ist. Deshalb wurden in den Polymeren **13a** und **13b** Fluor-Substituenten am Grundkörper angebracht, was in einer Absenkung des LUMOs um 0,2 eV relativ zum Polymer **12a** resultiert.<sup>[125]</sup> Des Weiteren wurden die beiden Thiophen-Einheiten durch eine Vinyl-Gruppe voneinander getrennt, was die Konjugationslänge der Wiederholungseinheit vergrößert. Damit werden die Planarität des Polymer-Rückgrats und somit die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Ketten erhöht.<sup>[126-127]</sup> Eine weitere Verbesserung der Ladungsträgermobilität wurde von KIM *et al.* durch den Austausch der anellierten Benzolringe der Isoindigo-Einheit durch Thiophen erreicht: Das entsprechende Copolymer **14** mit Naphthalin erreicht exzellente Loch-Mobilitäten (Abbildung 2-17).<sup>[128]</sup> Das Polymer wurde aus Lösung verarbeitet, indem es durch Aufschleudern auf das vorgefertigte Substrat aufgebracht worden ist. Nach dem Tempern wurde mit Polymethylmethacrylat

(PMMA) als Dielektrikum eine Ladungsträgermobilität von  $5,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen. Dieser Wert konnte auf über  $14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  verbessert werden durch die Verwendung von Poly(vinylidenfluorid-trifluorethylen), eines Polymers mit einer hohen dielektrischen Konstante  $k$ . Solche Materialien ermöglichen niedrigere Betriebsspannungen und minimieren das Auftreten von Leckströmen im Bauteil.<sup>[23]</sup>

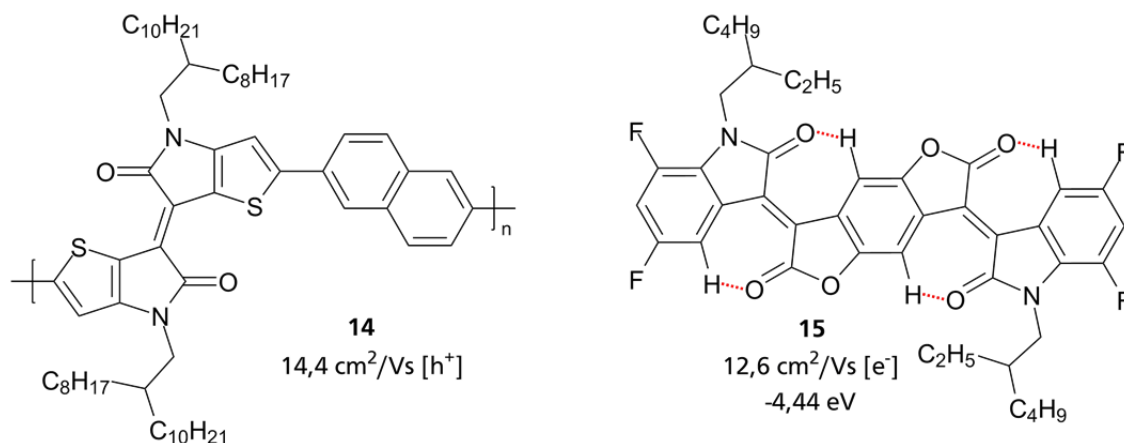


Abbildung 2-17: Thienoisindigo-Naphthalin-Copolymer **14** (Film, *spin coating*) und Diisindigo-Benzodifurandion **15** (Einkristall) mit Ladungsträger-Mobilitäten und LUMO-Lage.

Ebenfalls exzellente Elektronen-Mobilitäten wurden mit dem Isoindigo-flankierten Benzodifurandion **15** erreicht.<sup>[129]</sup> Zentral dafür sind die vier elektronenziehenden Carbonylgruppen, die nicht nur für das tiefe LUMO-Energieniveau verantwortlich sind, sondern auch durch Brückenbindungen mit benachbarten Wasserstoffatomen die Konformation des Moleküls in einem planaren Gerüst verankern.<sup>[130]</sup> Es entsteht eine antiparallele Anordnung der Moleküle im Kristall, was in einer säulenförmigen Struktur mit starken intermolekularen Wechselwirkungen resultiert. Dieses erfolgreiche Konzept wurde auch in einigen Copolymeren umgesetzt (Abbildung 2-18).<sup>[131-133]</sup>

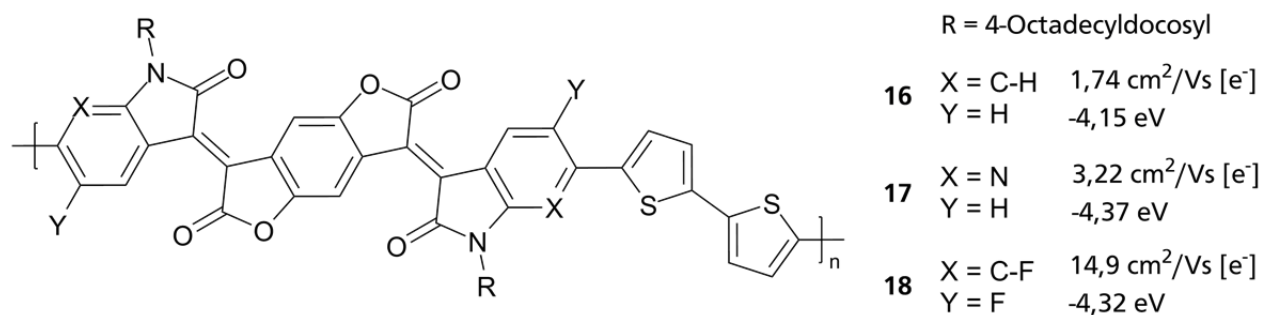


Abbildung 2-18: Diisindigo-Benzodifurandion-Bithiophen-Copolymere **16** - **18** (alle Film, *spin coating*) mit Ladungsträgermobilitäten und LUMO-Lagen.

In diesem Fall hat bereits das unsubstituierte Polymer **16** mit zwei Thiophen-Einheiten ein tief liegendes LUMO-Energieniveau von  $-4,15 \text{ eV}$  und eine zufriedenstellende Ladungsträger-

Mobilität.<sup>[131]</sup> Zur weiteren Absenkung der Grenzorbitale wurden unabhängig voneinander sowohl Stickstoff-Substituenten **17** als auch Fluor-Gruppen **18** im Grundkörper eingeführt, wobei die Heteroatom-Substitution zu einem unwesentlich tieferen LUMO führt.<sup>[132]</sup> Beachtlich ist hingegen der beobachtete Unterschied in den Elektronenmobilitäten: Für das Fluor-substituierte Polymer **18** wird der bisher höchste Wert dieser Verbindungsklasse von 14,9 cm<sup>2</sup>/Vs gemessen, bemerkenswerterweise sogar unter Luft-Atmosphäre.<sup>[133]</sup> Die Grundlage für die hohe Mobilität wird in der zusätzlichen Stabilisierung des planaren Polymerrückgrats durch F··H- und F··S-Wechselwirkungen mit der benachbarten Thiophen-Einheit vermutet. Diese reduzieren die Torsion des Polymers und verbessern damit die intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Interaktion, die Kristallinität des Films und so schlussendlich die Mobilität der Ladungsträger im Material.

Strukturell ähnlich zu den Isoindigo-basierten Halbleitern ist die gut untersuchte Klasse der elektronenarmen Diketopyrrolopyrrole (DPP). Hier haben besonders die Donor-Akzeptor-Copolymere mit Thiophen wieder hervorragende Ladungsträgermobilitäten gezeigt, wie in Abbildung 2-19 beispielhaft gezeigt wird.<sup>[134-136]</sup>

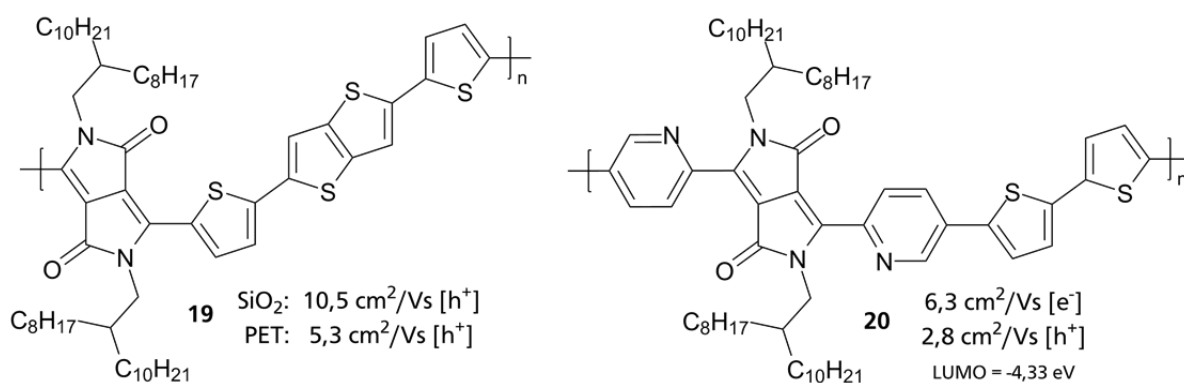


Abbildung 2-19: Dipyridin-DPP-Bithiophen- **19** (Film, *spin coating*) und DPP-Dithiophen-Bithiophen-Copolymer **20** (Film, *spin coating*) mit Ladungsträgermobilitäten.

Das Polymer **19** mit Dithienylthieno[3,2-*b*]thiophen (DTT) als einer starken Donor-Einheit zeigt wie erwartet Lochtransport.<sup>[134]</sup> Li *et al.* verwendeten neben den für gewöhnlich verwendeten SiO<sub>2</sub>- auch Polyethylenterephthalat-Substrate (PET) mit der gleichen Oberflächenbeschichtung. Hier wurde für die PET-Bauteile nur die Hälfte der Mobilität des SiO<sub>2</sub>-Substrats bei gleicher Verarbeitung gemessen. Dieser Unterschied aber ist auf das höhere Breite/Länge-Verhältnis des Leitungskanals zurück zu führen und nicht auf das Substrat.<sup>[134]</sup> Des Weiteren konnte der Einfluss des Molekulargewichts des Polymers gezeigt werden, da die Mobilität von etwa 8 cm<sup>2</sup>/Vs für 500.000 g/mol ( $\overline{M}_w$ ) auf 1 cm<sup>2</sup>/Vs für 91.000 g/mol ( $\overline{M}_w$ )

abfiel.<sup>[134]</sup> Durch kürzere Ketten müssen die Ladungsträger häufiger die Energiebarriere beim intermolekularen Übergang überwinden, was die Mobilität verringert. Das Dithiophen-DPP-Copolymer **20** weist hingegen durch die Pyridin-Einheiten im Rückgrat des Polymers ein tiefes LUMO auf und zeigt in Folge dessen ambipolaren Ladungsträgertransport.<sup>[135]</sup> Die Planarität dieses Polymers wird durch die Stickstoff-Substitution in *ortho*-Position gewährleistet: Bei dem Phenyl-substituierten Analogon ergibt sich durch die sterische Abstoßung zwischen Phenyl-CH-Gruppe und der Alkyl-Gruppe eine starke Torsion der Segmente.<sup>[136]</sup> Das planare Rückgrat des Dithiophen-Selenothiophen-DPP-Copolymers **21** wird durch S··O-Wechselwirkungen zwischen den Segmenten stabilisiert (Abbildung 2-20).<sup>[137]</sup> Positiv wirkt sich auch die Selenothiophen-Einheit aus, die durch intermolekulare Se··Se-Wechselwirkungen die Packungsabstände im Kristall verkürzt.

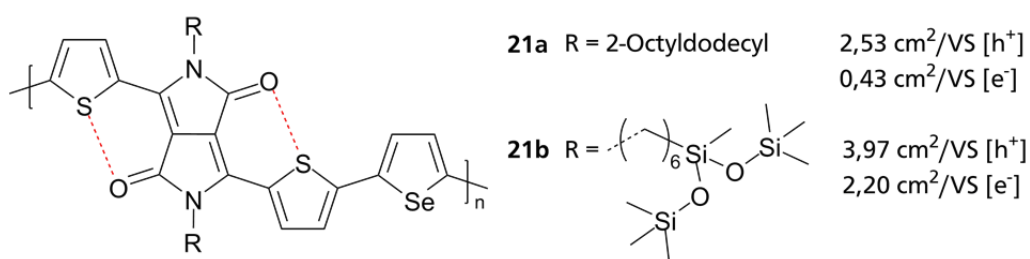


Abbildung 2-20: Dithiophen-DPP-Selenothiophen-Copolymer **21** (Film, *solution shearing*) mit Ladungsträgermobilitäten.

Das Ersetzen der verzweigten Alkyl-Seitenkette von **21a** durch eine Siloxan-terminierte Kette (Polymer **21b**) verbessert nicht nur die Löslichkeit des Polymers, ein wichtiger Punkt für Lösungs-basierte Verarbeitungsmethoden, sondern verkürzt auch die  $\pi$ - $\pi$ -Abstände im Kristall und verlängert die Kohärenzlänge, d.h. steigert die Korngrößen. All diese Eigenschaften tragen zu der verbesserten Ladungsträgermobilität des Siloxan-funktionalisierten Polymers **21b** bei.<sup>[138]</sup> Weiterhin konnten LEE et al. feststellen, dass die thermische Behandlung der Polymerschicht nach dem Auftragen auf das Substrat (*annealing*) einen starken Einfluss auf die Mobilität hat. Durch Erhitzen auf 220°C konnte die Mobilität im Vergleich zu nicht-erhitzten Bauteilen bei einem Teil der Proben mehr als verzehnfacht werden. Dies kann durch die Mobilität der Polymerketten bei erhöhter Temperatur erklärt werden, die so nachträglich die Gelegenheit zu einer gleichmäßigeren Anordnung bekommen.<sup>[137]</sup>

Chinoide Systeme sind ebenfalls gute Halbleiter mit interessanten Eigenschaften, obwohl bisher auf diesem Gebiet vergleichsweise wenig Forschungsarbeit geleistet worden ist. Hier wurde als erstes Tetracyanochinodimethan (TCNQ) etabliert,<sup>[102]</sup> bei dessen Difluor-Derivat **22** im Einkristall bandähnlicher Ladungstransport fest gestellt wurde: Die Mobilität stieg von

$7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei Raumtemperatur auf  $25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei  $150 \text{ K}$ .<sup>[71]</sup> Diese außergewöhnliche Eigenschaft wird auf die seltene Kristallisationsform (nur ein Molekül in der Elementarzelle), die resultierende, parallele Anordnung und den Elektronentransport in alle drei Raumrichtungen zurückgeführt. Im Folgenden wurden weitere strukturell unterschiedliche, chinoide Halbleiter entwickelt (Abbildung 2-21).

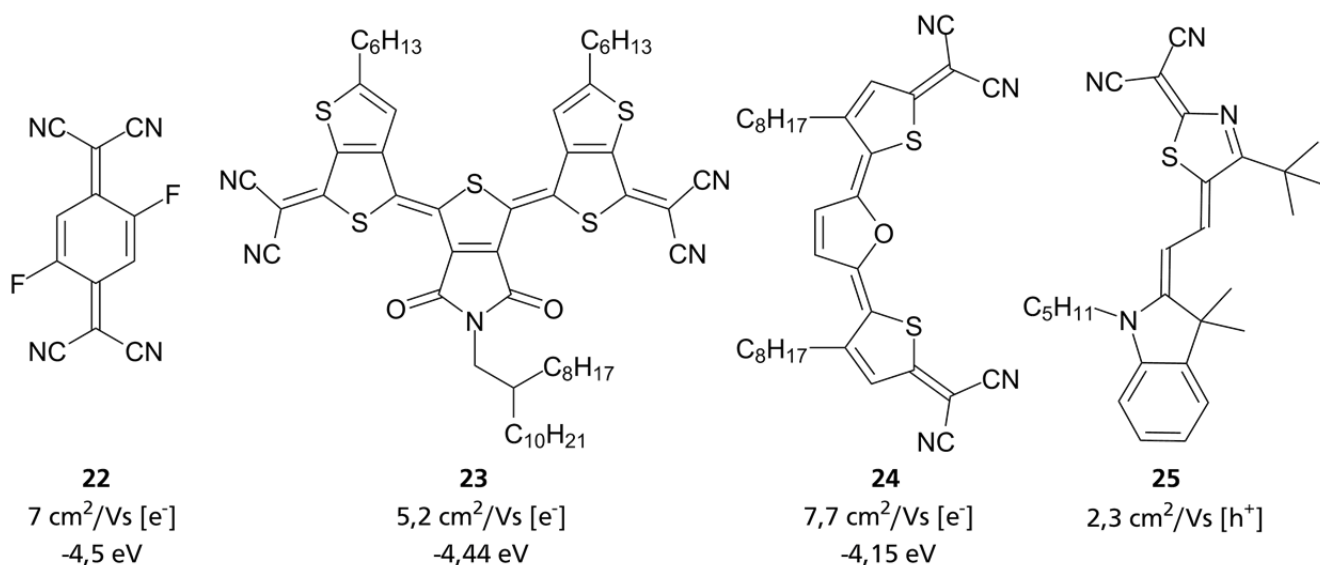


Abbildung 2-21: Beispiele für chinoide Halbleiter **22** (Einkristall), **23**, (Film, *spin-coating*), **24** (Einkristall) und **25** (Einkristall) mit Ladungsträgermobilitäten und LUMO-Lagen.

Dabei erwiesen sich vor allem Schwefel-heterocyclische Donor-Akzeptor-Moleküle als besonders vielversprechend, zum Beispiel in der Kombination mit einer Pyrroldion- **23**,<sup>[139]</sup> Furan- **24**<sup>[140]</sup> oder Merocyanin-Einheit **25**.<sup>[141]</sup> Das Furan-Derivat **24** kristallisiert nur in der dargestellten *cis-cis*-Konfiguration: Theoretische Berechnungen zeigten, dass die *cis*-Isomere dieses Moleküls am stabilsten sind.<sup>[140]</sup> Allen Molekülen gemein ist die stark elektronenziehende Dicyanomethylen-Gruppe, die für ein ausreichend tiefes LUMO und damit stabilen Elektronentransport sorgt. Die Cyano-Einheiten müssen hier direkt am Grundkörper anschließen und nicht in Vinyl-Stellung zum Grundkörper des Moleküls stehen, da das LUMO ansonsten auf der Vinyl-Einheit lokalisiert ist und den Ladungstransport inhibiert.<sup>[97]</sup> Das Merocyanin **25** ist im Gegensatz zu den anderen chinoiden Molekülen kein Elektronen-Halbleiter, da es sich hier um ein Donor-Akzeptor-Molekül mit einem stärkeren Donor-Anteil handelt, sodass das LUMO nicht tief genug liegt. Außerdem weist das Molekül ein sehr starkes Dipolmoment auf, sodass es zu einer Dimerisierung der Moleküle im Kristall kommt. Die hohe Mobilität beweist aber, dass es sich hier durchaus nicht um einen Nachteil handeln muss.<sup>[142]</sup>

Tetrathiafulvalene (TTF) sind schon seit 1973 in Kombination mit TCNQ als organische Leiter bekannt und wurden auch bereits als Elektrodenmaterial in OFETs verwendet.<sup>[143]</sup> Allerdings wurden diese Moleküle erst in den letzten Jahren auch als p-Halbleiter entdeckt. Es wurden für das Hexamethylen-Derivat **26** sehr gute Ladungsträgermobilitäten von bis zu 11,2 cm<sup>2</sup>/Vs erzielt (Abbildung 2-22).<sup>[144]</sup> Dabei wurden die bereits erwähnten TTF-TCNQ Donor-Akzeptor-Komplexe als Material für die *source*- und *drain*-Elektroden verwendet. Für die herkömmlich verwendeten Silber- oder Gold-Elektroden konnten nur um bis zu zwei Größenordnungen niedrigere Mobilitäten gemessen werden. Grund ist vermutlich die geringe Injektionsbarriere vom Fermi-Level des TTF-TCNQ (-6,4 eV) zum HOMO des Tetrathiafulvalens (-6,7 eV). Das organische Elektroden-Material kann außerdem schon ab 180°C aufgedampft werden, was den thermisch verursachten Schaden am Einkristall des Halbleiters minimiert. Herkömmlich verwendete Edelmetalle müssen im Gegensatz dazu bei über 1000°C verarbeitet werden.<sup>[144]</sup>

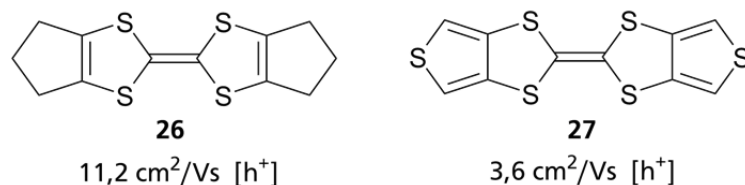


Abbildung 2-22: Tetrathiafulvalen-Derivate **26** (Einkristall) und **27** (Einkristall, *drop casting*) und Ladungsträgermobilitäten.

Auch für das Dithiophen-TTF **27** wurden gute Lochmobilitäten von 3,6 cm<sup>2</sup>/Vs für Bauteile auf Basis eines Silicium-Substrats gemessen.<sup>[145]</sup> Hier wurde die Isolator-Oberfläche mit Octadecyltrichlorsilan (OTS) behandelt, eine Standardprozedur für Silicium-basierte Bauteile. Grund ist, dass sich so eine hydrophobe Oberfläche durch eine selbst-organisierende Monolage des Silans ausbildet, die die einheitliche Kristallisation des aufgetragenen Halbleiters induziert.<sup>[145]</sup> Diese Eigenschaft ist von großer Bedeutung, wenn die Halbleiterschicht aus Lösung aufgetragen und kein vorher gefertigter Einkristall verwendet wird. Im Fall des Dithiophen-TTFs wird die Halbleiter-Lösung durch Auftropfen mit anschließendem, langsamem Verdampfen des Lösungsmittels aufgetragen (*drop-casting*).

Azulene sind Derivate des Cyclopentacycloheptens, eines ungewöhnlichen Isomers des Naphthalins. Dieses weist ein hohes Dipolmoment auf, da im Azulen ein *charge-transfer*-Mechanismus auftritt: Ein Elektron des Siebenrings wird formal auf den Fünfring übertragen.<sup>[146]</sup> Diese Verbindungsklasse, die lange nicht als aromatisch angesehen wurde, weist eine hohe Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen auf und besteht aus planaren Molekülen. Sie erfüllt also die Kriterien der Aromatizität nach HÜCKEL (Abbildung 2-23).

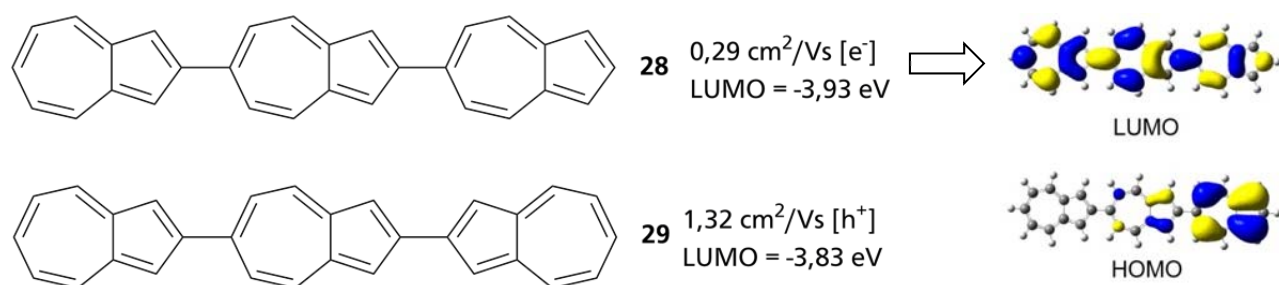


Abbildung 2-23: Terazulen-Derivate **28**, **29** (beide Film, VD) als p- und n-Halbleiter mit Ladungsträgermobilitäten; Grenzorbitale von **28** nach YAMAGUCHI.<sup>[146]</sup>

Das 2,6':2',6''-Terazulen **28** ist recht überraschend ein unipolarer n-Halbleiter, obwohl es keine der üblichen Elektronen-ziehenden Substituenten aufweist.<sup>[146]</sup> Dies liegt in der unterschiedlichen Verteilung der Elektronendichte in HOMO und LUMO begründet: Anders als bei den Naphthalin-Analoga ist das HOMO auf einer Seite des Moleküls lokalisiert, während das LUMO über das ganze Molekül delocalisiert ist. Deshalb kann ausschließlich Elektronen-Transport stattfinden.<sup>[146]</sup> Bei dem isomeren 2,2':6',2''-Terazulen **29** hingegen liegt das HOMO auf den beiden „zueinander gewandten“ Azulen-Einheiten und ermöglicht so den Loch-Transport. Beide Isomere weisen gute Ladungsträgermobilitäten auf, da sie in der vorteilhaften *herringbone*-Form kristallisieren.<sup>[147]</sup>

Herausragende Loch-Mobilitäten wurden 2016 von ZHANG *et al.* für Phthalocyanin-Derivate publiziert:  $26,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , in der Nähe der erzielten Spitzenwerte für Acene.<sup>[148]</sup> Das betreffende Titanylphthalocyanin **30a** (TiOPc) ist in Abbildung 2-24 zu sehen. Die ungewöhnlich hohe Ladungsträgermobilität wird auf die gebogene Molekülform zurückgeführt, die durch das aus der Ebene ragende Sauerstoff-Atom hervorgerufen wird. So entsteht eine 3D-Anordnung im Kristall aus extrem eng zueinander stehenden Dimeren aus konvexen und konkaven Molekülen.<sup>[148]</sup> Obwohl das Vanadylphthalocyanin **30b** (VOPc) dieselbe Kristallstruktur aufweist, konnten nur deutlich geringere Mobilitäten gemessen werden.<sup>[149]</sup> Diese Differenz liegt wahrscheinlich in der Verarbeitung der Halbleiter begründet, da TiOPc als Einkristall verbaut worden ist und VOPc durch Verdampfen auf das Substrat aufgetragen wurde, was zu vielen kleineren Kristalliten führt. So wird der Ladungstransport durch die Überwindung der energetischen Barrieren an den Korngrenzen verschlechtert. Allgemein werden Phthalocyanine meistens durch Austausch ihres Zentralatoms variiert, seltener durch Substitution des Grundkörpers.<sup>[149-150]</sup> Da HOMO und LUMO des Zinkphthalocyanins **30c** (ZnPc) einen ähnlichen Abstand zum Fermi-Level der verwendeten Gold-Elektroden ( $-5,5 \text{ eV}$ ) haben, weist dieses ambipolaren Ladungstransport auf.



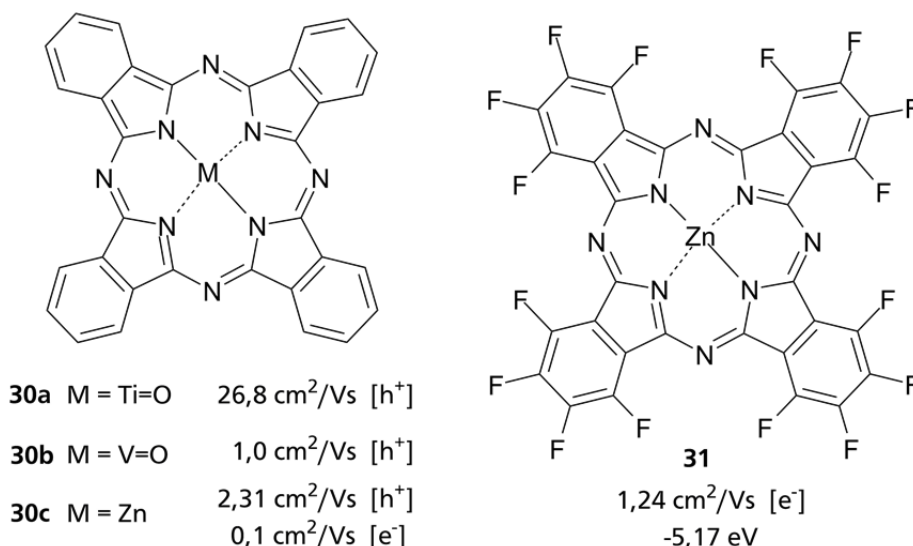


Abbildung 2-24: Phthalocyanin-Derivate **30a** (Einkristall), **30b** (Film, VD), **30c** (Einkristall) und **31** (Einkristall) mit Ladungsträgermobilitäten und LUMO-Lage.

Indessen konnte durch Fluorierung des Grundkörpers das ZnPC in einen unipolaren n-Halbleiter mit einem extrem niedrig liegenden LUMO transferiert werden. Im F<sub>16</sub>ZnPC **31** beträgt der Energieabstand des LUMOs zum Fermi-Level der Elektrode nur 0,33 eV. Somit ist der Elektronentransport stark bevorzugt. Trotzdem weist das unsubstituierte ZnPC **30c** höhere Ladungsträgermobilitäten auf, da der Packungsabstand im Kristall kleiner ist, was den Ladungsträgertransport begünstigt.<sup>[150]</sup>

Oligomere Thiophene sind quasi die Begründer der modernen organischen Halbleiter-Forschung, da mit regioregulärem Poly(3-hexylthiophen) **3** erstmals Ladungsträgermobilitäten im Bereich von amorphem Silicium erzielt werden konnten.<sup>[81]</sup> Inzwischen wurden weitere Fortschritte in diesem Bereich gemacht, sodass sowohl für Loch- als auch für Elektronentransport deutlich verbesserte Werte erzielt werden konnten (Abbildung 2-25).

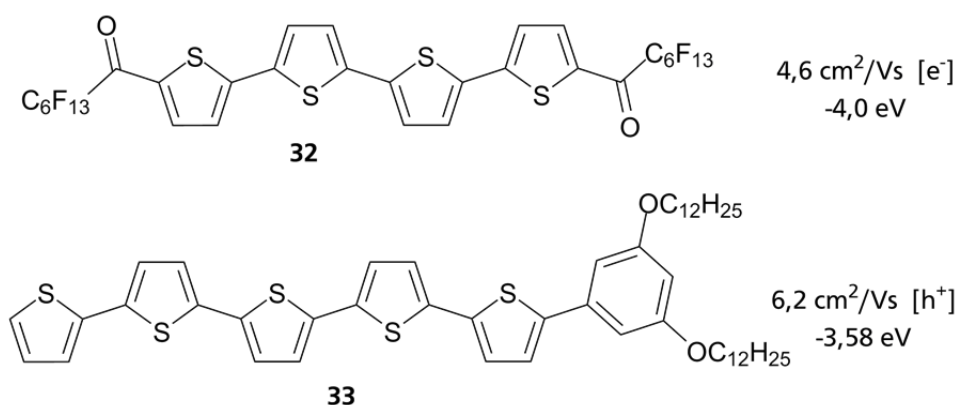


Abbildung 2-25: Oligothiophen-Derivate **32** (Film, VD) und **33** (Film, VD) mit Ladungsträgermobilitäten und LUMO-Lagen.



Durch die elektronenziehenden Carbonyl-Gruppen in Kombination mit den Fluoralkyl-Ketten kann das LUMO des Quarterthiophens **32** durch Endgruppenfunktionalisierung auf -4,0 eV abgesenkt werden, sodass dieses unipolaren Elektronentransport zeigt.<sup>[151]</sup> Beim p-leitenden Pentathiophen **33** hingegen wird das HOMO durch die Positionierung der Alkoxy-Ketten an der Benzol-Einheit auf -5,32 eV abgesenkt.<sup>[152]</sup> So kann eine Dotierung mit Sauerstoff verhindert werden, da dieser Wert unter dem kritischen Bereich von -4,5 bis -5,0 eV liegt.<sup>[153]</sup> Die langen Alkoxy-Seitenketten sorgen zusätzlich für eine bessere Löslichkeit des Oligomers und verbessern die Selbstorganisation im Film.<sup>[152]</sup>

Nicht nur Oligothiophene haben sich als gute bis sehr gute Halbleiter herausgestellt, sondern auch mit Acenen anellierte Thiophen-Derivate (Abbildung 2-26). Dabei hat außer der Anordnung der Acen-Einheiten auch die Art der Seitengruppen einen großen Einfluss auf die Mobilität: Das Phenyl-Derivat **34b** ist ein schlechterer Halbleiter als das Octyl-Derivat **34a**, da sich die Phenyl-Gruppen aufgrund sterischer Abstoßung nicht in einer Ebene mit dem Grundkörper befinden und so den intermolekularen Abstand vergrößern. Außerdem solubilisieren die Octyl-Seitenketten des Benzothieno[3,2-*b*]benzo-thiophens (BTBT) den Grundkörper, sodass das Molekül aus Lösung verarbeitet werden kann. Sie verursachen auch eine stark gerichtete Kristallisation, welche die extrem hohe Mobilität ermöglicht. Außerdem wurde der Halbleiter als ein Gemisch mit Polystyrol verarbeitet, das sich nach der Auftragung entmischt. So entstehen zwei separierte Schichten, wobei die Polystyrol-Schicht den Isolator bedeckt und die Bildung von Fallenstellen an der Grenzfläche reduziert.<sup>[154]</sup>

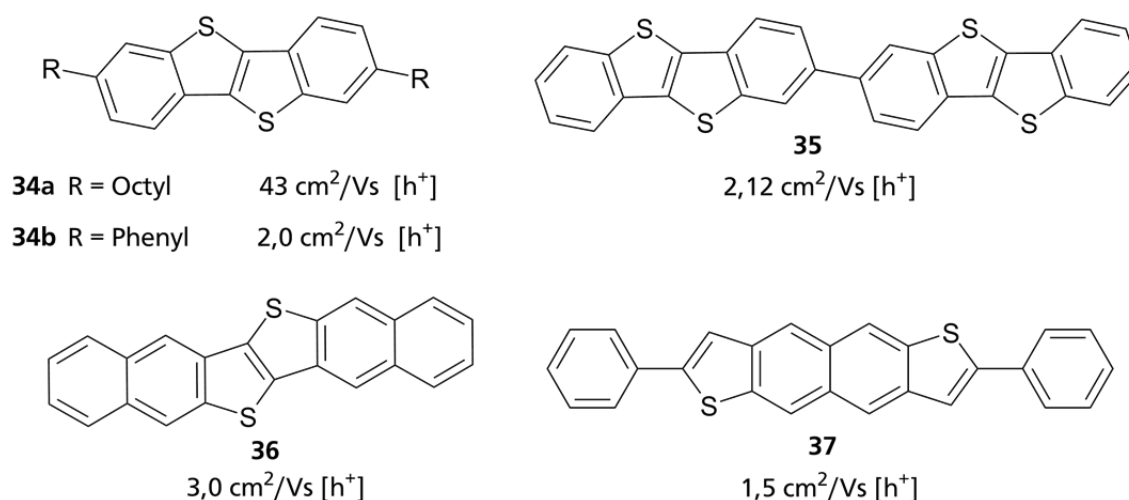


Abbildung 2-26: Acen-fusionierte Thiophene **34** (Film, *spin coating*), **35** (Film, VD), **36** (Film, VD) und **37** (Film, VD) mit Elektronenloch-Mobilitäten.

Das BTBT-Dimer **35**<sup>[155]</sup> zeigt wie das Dinaphthothieno[3,2-*b*]thiophen **36**<sup>[156]</sup> und das ebenfalls Naphthalin-basierte Derivat **37**<sup>[157]</sup> guten Lochtransport, obwohl dieser nicht an die des C<sub>8</sub>-BTBTs heranreicht. Das Dinaphthothieno[3,2-*b*]thiophen **36** weist in dieser Reihe die höchste Ladungsträgermobilität auf. Die anderen BTBT-Derivate weisen funktionelle Gruppen auf, die nicht mit dem Grundkörper anelliert, sondern durch eine Einfach-Bindung miteinander verbunden sind. Diese stehen aus sterischen Gründen orthogonal zueinander, was die Planarität der Moleküle und damit die Ladungsträgermobilität verringert. Diesem Effekt entgegen wirken intermolekulare S··S-Wechselwirkungen.<sup>[158]</sup> Nicht nur lineare, anellierte Thiophene sind gute Halbleiter, sondern auch gewinkelte Moleküle (Abbildung 2-27).

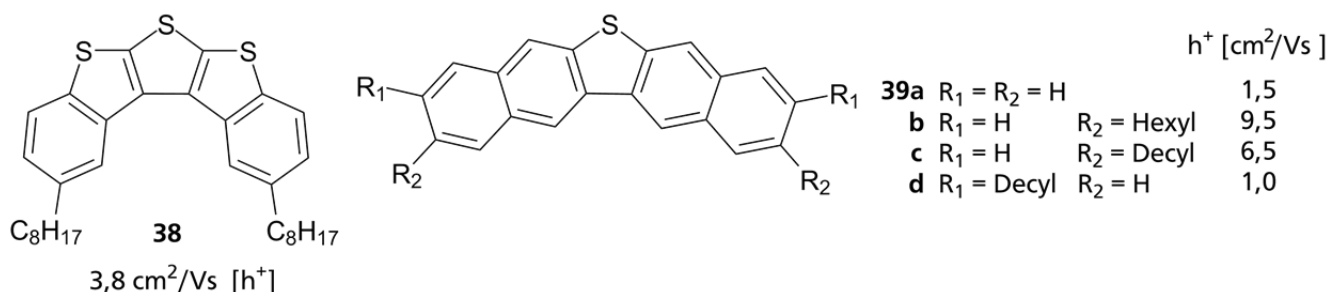


Abbildung 2-27: Gewinkelte, anellierte Thiophen-Derivate **38** (Film, *dip coating*) und **39a-d** (Einkristall) mit Ladungsträger-Mobilitäten.

Das stark gewinkelte, fast U-förmige *bis*(Benzothieno)thiophen **38** hat eine starke Neigung zur Anordnung in lamellaren Strukturen. Dies wird auch deutlich in den höheren Mobilitäten von 3,8  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , die durch die Filmherstellung durch Eintauchen des Trägers in eine gesättigte Lösung des Halbleiters (*dip-coating*) beobachtet werden. Im Vergleich dazu liegt die Ladungsträgermobilität im Einkristall bei lediglich 1,7  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>[159]</sup> Dieser Unterschied kann auf die vorteilhafte, anisotrope Kristallisation entlang der „Auszieh-Richtung“ beim *dip-coating* zurückgeführt werden, während die Moleküle im Einkristall antiparallel angeordnet vorliegen.<sup>[159]</sup> Im V-förmigen Dinaphthothienophen **39** wird der Einfluss der Position der löslichkeitsvermittelnden Alkylseitenketten deutlich: Die an 3- und 9-Position substituierten Derivate **39b** und **39c** zeigen eine deutlich höhere Ladungsträgermobilität als das 2-,10-substituierte Isomer **39d**. Auch hier kann die Kristallstruktur von **39d** zur Erklärung herangezogen werden, da die Alkylketten zu einer gebogenen Form des Grundkörpers führen, bei dem die Orbitalüberlappung geringer ist als beim 3,9-Isomer.<sup>[160]</sup>

Wie bereits vorher ausführlich gezeigt wurde, eignet sich Thiophen auch sehr gut als Comonomer zur Synthese von halbleitenden Polymeren. Im Folgenden soll also nur auf Acen-

basierende Polymere eingegangen werden (Abbildung 2-28). Anhand der beiden Indacenodithieno-Benzothiadiazol-Copolymere **40**<sup>[161]</sup> und **41**<sup>[162]</sup> kann erneut der positive Einfluss der Thiophen-Gruppen auf die Halbleiter-Eigenschaften demonstriert werden. Diese sorgen durch intermolekulare S··S-Wechselwirkungen für eine Stabilisierung der planaren Konfiguration des Polymers im Film.

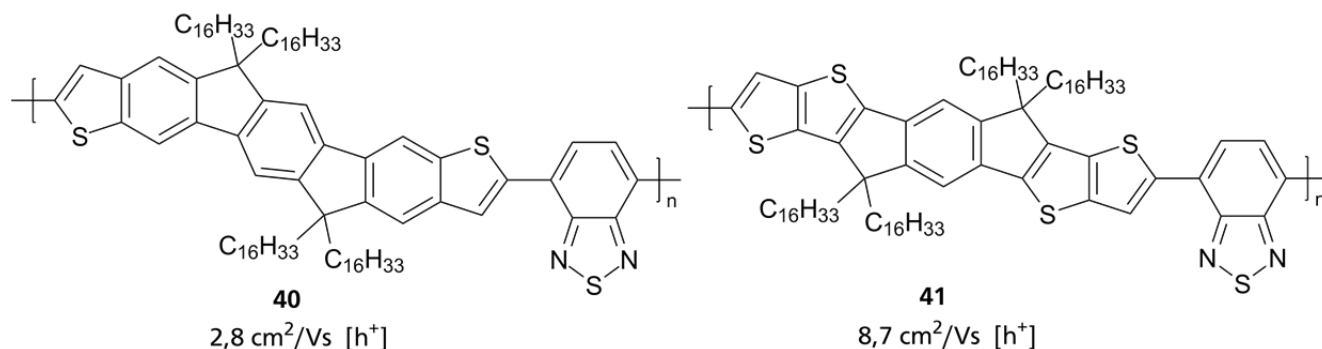


Abbildung 2-28: Indacenodithieno-Polymere **40** (Film, *spin coating*) und **41** (Film, *spin coating*) mit Ladungsträgermobilitäten.

Obwohl beide Polymere durch Schleuderbeschichtung (*spin-coating*) aus Lösung verarbeitet wurden, weist das Indacenodithieno[3,2-*b*]thiophen-Polymer **41** eine deutlich höhere Ladungsträgermobilität auf. Hier zeigten ZHANG *et al.* weiterhin auch den Einfluss des Elektrodenmaterials: Die Mobilität von 6,6 cm<sup>2</sup>/Vs für die mit einer Pentafluorbenzothiols-SAM beschichteten Gold-Elektroden konnte auf 8,7 cm<sup>2</sup>/Vs verbessert werden, wenn eine zusätzliche Kupferthiocyanat-Schicht zwischen Halbleiter und Elektrode angebracht wurde. Die Austrittsarbeit dieser Schicht liegt deutlich näher am HOMO des Halbleiters als die der Elektroden und blockiert die Injektion von Elektronen.<sup>[162-164]</sup> Dies verdeutlicht erneut, dass die makroskopisch beobachtbare Mobilität der Ladungsträger nicht nur aus der molekularen Struktur des Halbleiters resultiert, sondern auch stark von der maßgeschneiderten Auswahl der Elektroden, des Isolators und der Verarbeitungsmethode abhängt. Dass die genaue Abstimmung aller Parameter auf das verwendete Molekül oder Polymer in exzellente Ladungsträgermobilität münden kann, zeigten HEEGER und BAZAN 2014 mit dem Copolymer **42** (Abbildung 2-29).<sup>[165]</sup>

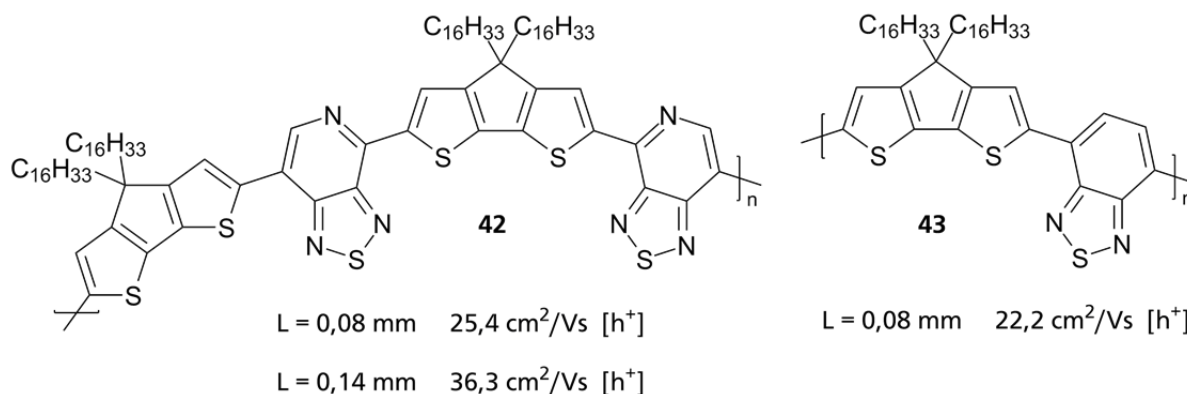


Abbildung 2-29: Cyclopentadithiophen-Copolymere **42** und **43** (beide: Film, durch langsames Abdampfen) mit Kanallängen und Ladungsträgermobilitäten.

Bereits 2011 konnte von denselben Autoren gezeigt werden, dass die gezielte Inkorporation der asymmetrischen Pyridathiadiazol-Einheit im Polymer ein regioreguläres Polymer **42** ergibt, das die Ladungsträgermobilität des unsubstituierten Polymers **43** übersteigt.<sup>[166]</sup> Die aktuellen, sehr hohen Mobilitäten sind vor allem durch die Optimierung der Verarbeitungsmethode erzielt worden: Dasselbe Polymer erreichte durch *spin-coating* verarbeitet nur  $0,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>[166]</sup> Dieser Wert konnte auf  $6,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erhöht werden, indem das Substrat vor der Auftragung des Halbleiters anisotrop zerkratzt wurde, sodass das dann aufgetropfte Polymer sich entsprechend den Riefen folgend anordnete. Dabei wurde eine Tunnel-ähnliche Konstruktion verwendet, damit das Lösungsmittel langsam verdampfen und das Polymer sich orientieren kann.<sup>[167]</sup> Eine weitere Verbesserung wurde durch die Neigung des Substrats um  $13^\circ$  erzielt, um so eine weitere anisotrope Dimension bei der Verdampfung des Lösungsmittels im Verarbeitungsprozess zu integrieren. So konnten bereits exzellente Ladungsträgermobilitäten von  $23,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht werden.<sup>[168]</sup> In einer sehr aktuellen Arbeit wird schließlich auch die Kanallänge des Transistors variiert, wobei mit der Erhöhung von  $80 \mu\text{m}$  auf  $140 \mu\text{m}$  der bisherige Spitzenwert von  $36,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für Lochtransport bei Polymeren erzielt werden konnte.<sup>[165]</sup>

Solch hohe Werte wurden bisher nur von Acenen erreicht, die durch ihre hohe molekulare Ordnung und vorteilhafte Kristallisation einen hervorragenden Ladungstransport gewährleisten. Acene sind polycyclische, aromatische Kohlenwasserstoffe, die durch ihre anellierte Ringe ein hohes Maß an Delokalisation der Elektronen über den Grundkörper aufweisen. Eine Auswahl der bisher am besten funktionierenden Vertreter dieser Verbindungsklasse ist in Abbildung 2-30 gezeigt.

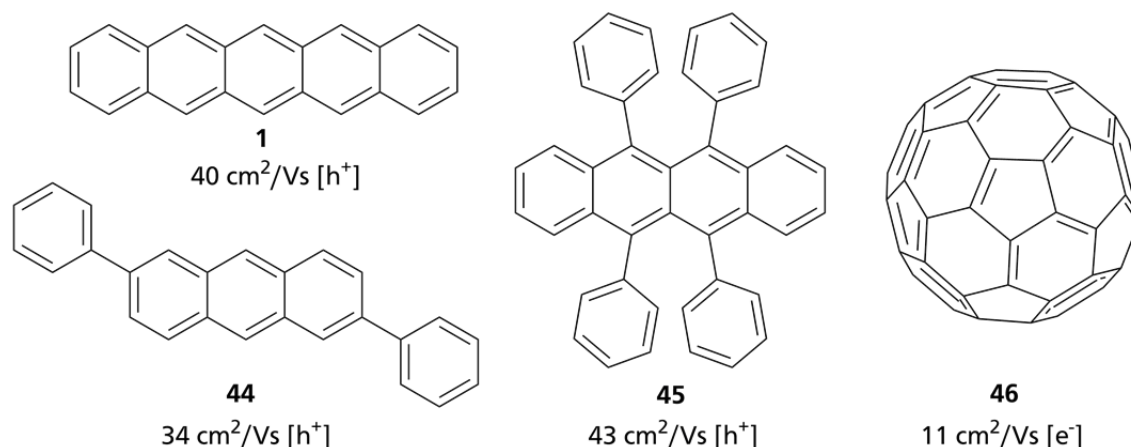
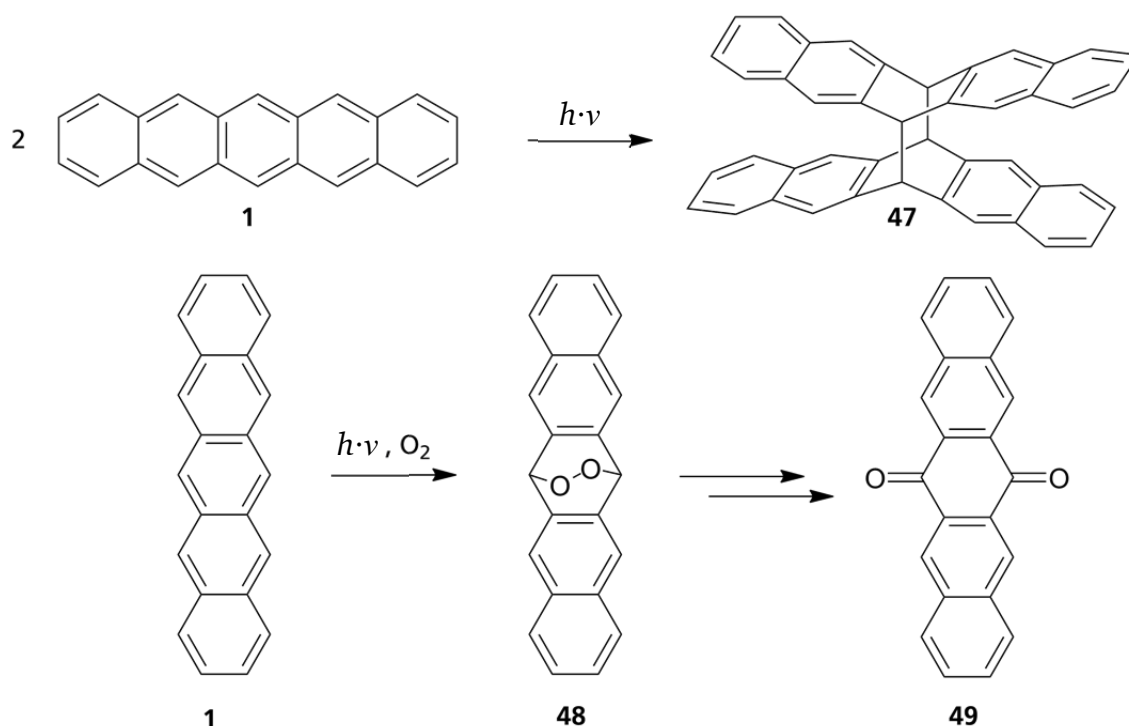


Abbildung 2-30: Vertreter polycyclischer Kohlenwasserstoffe **1**, **44**, **45**, **46** (alle: Einkristall) mit ihren Ladungsträger-Mobilitäten.

Dabei sind die absoluten Spitzenvertreter Pentacen **1**<sup>[77]</sup> und Rubren **45**<sup>[169]</sup> mit 40 und 43  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Der für Rubren gemessene Wert ist die höchste bisher erzielte Ladungsträger-Mobilität für ein organisches Molekül. Der dafür verwendete *double-gate* Transistor besteht aus einem zwischen zwei Isolator-*gate*-Elektroden-Schichten eingeschobenen Rubren-Einkristall, was effektiv zwei Transistoren ergibt, die sich eine Halbleiterschicht teilen. Hier wurden unterschiedliche Isolatoren verwendet: Einerseits mit Hexamethyldisilazan-passiviertes Siliciumdioxid und andererseits ein 9,10-Diphenylanthracen-Einkristall. So wird die Bildung von Fallenzuständen für die Ladungsträger an der Grenzfläche des Halbleiters verhindert, und der Ladungstransport kann ungehindert mitten durch den hoch geordneten Einkristall laufen.<sup>[169]</sup> 2,6-Diphenylanthracen **44** ist hingegen nicht nur selbst ein ausgezeichneter Halbleiter mit einer Ladungsträgermobilität von 34  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , sondern auch ein guter Fluoreszenz-Emitter mit einer Quantenausbeute von 41%. Aus diesem kann ein organischer, Licht-emittierender Transistor hergestellt werden, der beispielsweise die Entwicklung von organischen Lasern ermöglichen sollte.<sup>[170]</sup> Das  $\text{C}_{60}$ -Fulleren **46** ist im Gegensatz zu den anderen diskutierten Molekülen kein Lochtransport-Material, sondern eines für Elektronen.<sup>[171]</sup> Der Grund dafür liegt in der ungewöhnlichen Struktur des Materials und der daraus resultierenden Hybridisierung der Orbitale begründet, sodass ein kleiner HOMO-LUMO-Abstand mit einem LUMO-Level von -4,0 eV entsteht.

Obwohl Pentacen **1** ein ausgezeichneter Halbleiter ist, bestehen doch einige Probleme in der Handhabung der Substanz und des Bauteils: Pentacen mangelt es an ausreichender Löslichkeit zur Lösungs-basierten Verarbeitung. Weiterhin ist es instabil gegenüber Dimerisierung und Oxidation, die beide vermutlich durch Lichteinstrahlung induziert werden.<sup>[172-173]</sup> Bei der

Dimerisierung handelt es sich um eine [4+4]-Cycloaddition, die bevorzugt am mittleren Ring des Pentacens stattfindet, da dieser formal aromatischer ist als die äußeren Ringe und somit die Elektronegativität höher ist.<sup>[174-175]</sup> Durch die Dimerisierung wird dieser Wert reduziert und das Addukt damit stabiler.<sup>[174, 176]</sup> Wie von ZADE *et al.* berechnet wurde, ist das Dimer **47** dabei um  $\sim 30$  kcal/mol stabiler als das Ausgangsmaterial und die Reaktion somit exotherm.<sup>[177]</sup> Die Oxidation weist dieselben Charakteristika auf, findet bevorzugt am mittleren Ring statt und resultiert in der Bildung des Pentacenchinons **49** (Schema 2-2).<sup>[178-179]</sup>



Schema 2-2: Dimerisierung und Oxidation von Pentacen.

Der Nachteil der Acene ist, dass sie sich nur schlecht in den meisten Lösungsmitteln lösen und somit auf das Bauteil aufgedampft oder als Einkristall aufgebracht werden müssen. Um diesen Nachteil zu umgehen, wurde einerseits ein Precursor-Ansatz verfolgt, bei dem Pentacen mit kleinen Molekülfragmenten funktionalisiert wird, die leicht durch *retro*-DIELS-ALDER-Reaktion entfernt werden können. Der Precursor kann gut aus Lösung verarbeitet werden, wird dann durch thermischen oder UV-Licht-Einfluss ins Pentacen überführt und das abgespaltene Fragment verdampft idealerweise aus dem Bauteil.<sup>[180-182]</sup> Andererseits können die bekannten Acene mit Löslichkeits-vermittelnden Seitenketten funktionalisiert werden (Abbildung 2-31).

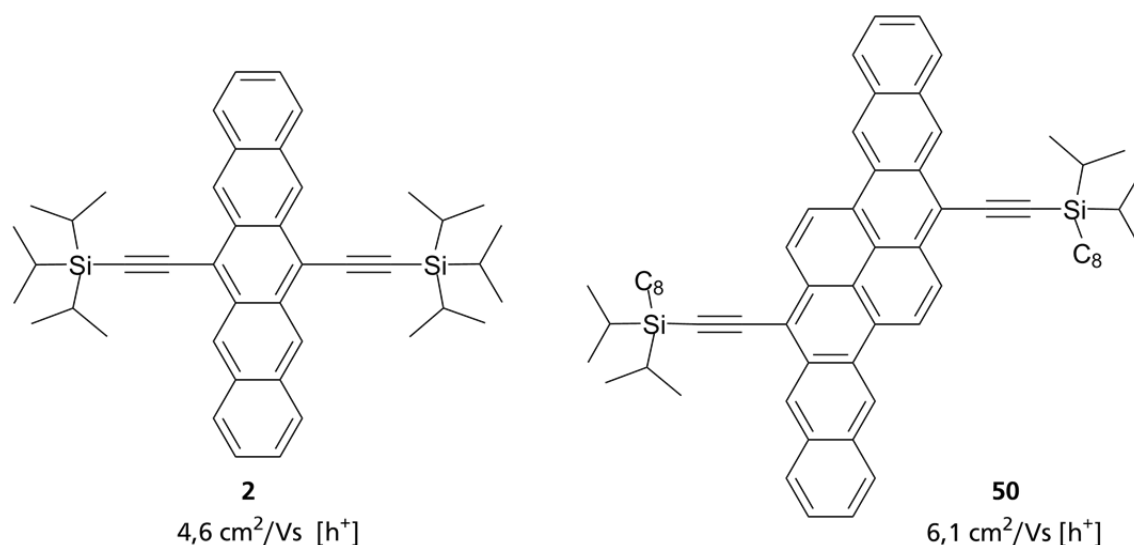


Abbildung 2-31: Acene **2** (*solution shearing*) und **50** (Einkristall) mit TIPS-Substituenten und Ladungsträger-Mobilitäten.

Der Nachteil dieser Methode ist, dass die elektronischen und kristallographischen Eigenschaften des Acen-Grundkörpers dadurch verändert werden, mit meist unvorhersehbaren Folgen für die Ladungsträgermobilität des resultierenden Materials.<sup>[183]</sup> Als ein solcher Löslichkeits-vermittelnder Substituent hat sich unter anderem Triisopropylsilylethin (TIPS) etabliert. Wenn dieser in 6,13-Position des Pentacens angebunden ist, besteht ein zusätzlicher Vorteil in der Blockierung der Oxidations- und Dimerisierungs-empfindlichen Stellen. Außerdem wird so das LUMO-Level von Pentacen abgesenkt und damit das Molekül weniger reaktiv gegenüber Sauerstoff.<sup>[184]</sup> Der TIPS-Substituent verändert weiterhin das Kristallisationsverhalten des Moleküls von der *herringbone*-Struktur von Pentacen zu der Ziegel-Struktur, wodurch aber immer noch eine gute Ladungsträgermobilität erzielt wird.<sup>[79]</sup> Durch den Ethinyl-Spacer wird der Abstand des voluminösen Substituenten vom aromatischen Grundkörper groß genug, sodass der intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Abstand im Vergleich zu Pentacen selbst sogar verkleinert wird.<sup>[185]</sup> Ein weiterer Vorteil ist die einfache Synthese der TIPS-substituierten Acene durch die Reaktion der metallorganischen TIPS-Derivate mit dem Acenchinon und anschließender Reduktion des entstehenden Diols.<sup>[183]</sup> TIPS-Bistetracen **50** wurde auf diese Art synthetisiert<sup>[186]</sup> und weist zusätzlich höhere Stabilität als lineare Acene auf, da die benötigte Energie für die Verzerrung des Grundkörpers bei der Dimerisierung/Oxidation höher ist und so die zu überwindende Energiebarriere erhöht wird.<sup>[187-188]</sup> Ein gegenteiliger Effekt macht sich bei der Verlängerung des aromatischen Systems bemerkbar: Hexacen **51** ist deutlich instabiler als Pentacen **1** (Abbildung 2-32).<sup>[189]</sup>

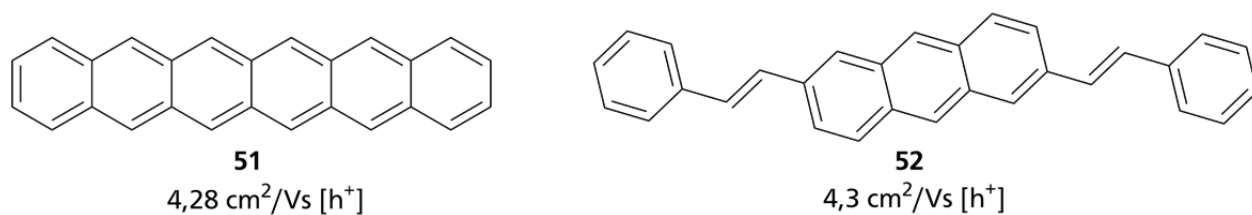


Abbildung 2-32: Hexacen **51** (Einkristall) und Di(phenylvinyl)anthracen **52** (Einkristall) und ihre Ladungsträger-Mobilitäten.

Hier stellt das Di(phenylvinyl)anthracen **52** eine Möglichkeit dar, das  $\pi$ -System zu vergrößern, ohne dass die Stabilität des Moleküls abnimmt.<sup>[190]</sup> Die zunehmende Reaktivität der linearen Acene mit der Vergrößerung ihres  $\pi$ -Systems kann durch die Abnahme des aromatischen Charakters der Moleküle und der gleichzeitigen Zunahme des Poly-en-Charakters erklärt werden.<sup>[191]</sup> Außerdem verändert sich die energetische Lage ihrer Grenzorbitale: Durch die zunehmende Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen über das Molekül wird der HOMO-LUMO-Abstand immer geringer und die Moleküle anfälliger für Oxidation/Dimerisierung. Dieser Trend ist in Abbildung 2-33 zu sehen, basierend auf den experimentellen Daten von DJUROVICH *et al.* und WATANABE *et al.*<sup>[91, 189]</sup>

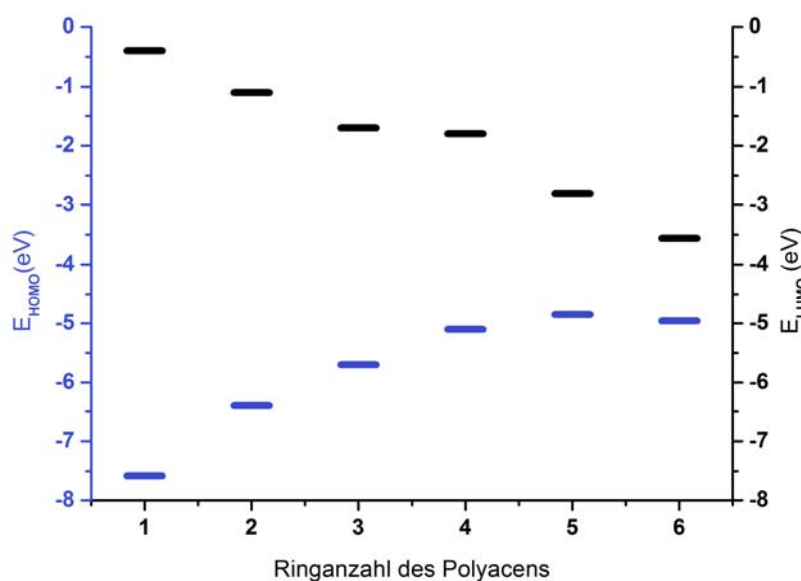


Abbildung 2-33: Veränderung der HOMO-LUMO-Lagen mit der Ringanzahl (Daten basierend auf <sup>[91, 189]</sup>).

Dies führt dazu, dass Hexacen **51** nur unter Ausschluss von Licht einigermaßen stabil ist,<sup>[189]</sup> und Heptacen sich schon bei Raumtemperatur zersetzt, sodass es nur mithilfe von Matrix-Materialien charakterisiert werden konnte.<sup>[172, 192]</sup> Trotz dessen werden stetig weitere Bemühungen unternommen, höhere Acene zu synthetisieren, da sich mit der Verlängerung des  $\pi$ -Systems auch die halbleitenden Eigenschaften verbessern sollten.<sup>[183]</sup> In letzter Zeit wurden durch Precursor-Methoden sogar Octacen und Nonacen unter Matrix-stabilisierenden Bedingungen hergestellt,<sup>[182, 193]</sup> sowie ein aus 12 linear anellierten Ringen bestehendes,



durch TIPS-Substituenten stabilisiertes Heteroacen.<sup>[194]</sup> Diese Verbindungsklasse wird durch den Austausch von C-H-Gruppen des Grundkörpers durch Atome einer anderen Ordnungszahl gekennzeichnet, meistens Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff. Im Folgenden soll nur auf die N-Heteroacene eingegangen werden, da diese bisher die vielversprechendsten Halbleitereigenschaften aufweisen.<sup>[195-196]</sup> Durch die Inkorporation von Stickstoff in das Acen wird das LUMO-Level aufgrund der im Vergleich zu Kohlenstoff erhöhten Elektronegativität des Stickstoffs abgesenkt. So wird auch die Stabilität gegenüber Photooxidation und -dimerisierung erhöht.<sup>[197-198]</sup> Je nach Position und Anzahl der Stickstoff-Atome entsteht außerdem ein Dipolmoment im Molekül, weswegen sich die Löslichkeit verbessert. Ein weiterer Vorteil sind die intermolekularen C-H···N-Wechselwirkungen, die zu einer planaren Kristallstruktur führen.<sup>[199]</sup> Infolge dessen wurden gute bis sehr gute Ladungsträgermobilitäten für einige N-Heteroacene erzielt (Abbildung 2-34).

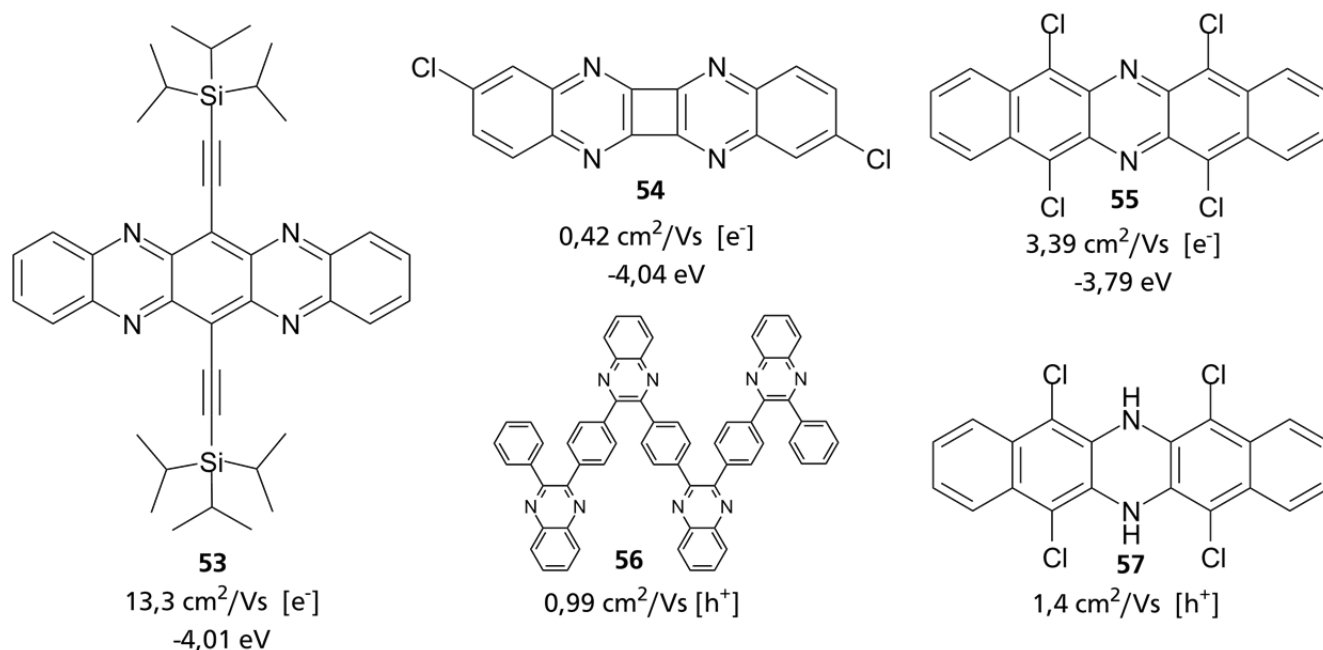


Abbildung 2-34: N-Heteroacene **53** (Einkristall), **54** (Film, VD), **55** (Einkristall), **56** (Film, *spin coating*), **57** (Film, VD) mit Ladungsträger-Mobilitäten und LUMO-Lagen.

Besonders 6,13-TIPS-5,7,12,14-Tetraazapentacen **53** hat viel Forschungsinteresse erfahren durch die strukturelle Ähnlichkeit zu Pentacen **1** und TIPS-Pentacen **2**, seinem tief liegenden LUMO von  $-4,0 \text{ eV}$  und der günstigen Kristallstruktur.<sup>[200]</sup> In Konsequenz dieser Eigenschaften weist der Einkristall dieses Derivats eine Elektronenmobilität von  $13,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf.<sup>[201]</sup> Mithilfe von Halogen-Substituenten kann zusätzlich das LUMO abgesenkt werden, wie bei Cyclobutadichinoxalin **54**<sup>[202]</sup> und Diazapentacen **55**<sup>[203]</sup> beobachtet werden kann, die beide gute n-Halbleiter sind. Interessanterweise wird das Diazapentacen **55** durch doppelte

Hydrierung der Stickstoffatome zu einem p-Halbleiter **57**, da dessen HOMO dadurch um 0,3 eV angehoben wird.<sup>[204]</sup> Oligomere *N*-Heteroacene wie das Chinoxalin-Derivat **56**<sup>[205]</sup> sind sehr selten in der Literatur beschrieben, da sich der Hauptteil des Forschungsinteresses auf die Etablierung von größeren und stabileren Acenen konzentriert. Zwar wurden Chinoxaline bereits in einigen Arbeiten als Elektronen-Akzeptoren in *charge-transfer*-Copolymeren verwendet,<sup>[206-208]</sup> aber bisher wurden keine höheren Acene mit polymeren Strukturen kombiniert. Dieser Ansatz wäre jedoch höchst vorteilhaft, da so die guten Verarbeitungseigenschaften der polymeren Halbleiter mit den exzellenten Ladungsträgermobilitäten der kleinen Moleküle kombiniert werden könnten. Außerdem könnte so durch die polymere Matrix die Stabilität des Halbleiters erhöht werden.<sup>[154]</sup> Wie in diesem Kapitel gezeigt wurde, sind dabei viele verschiedene Eigenschaften für einen guten Halbleiter von Vorteil: Ein großes, konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem, das eine hohe Planarität aufweist, hat nicht nur einen positiven Einfluss auf die Anordnung der Moleküle im Film, sondern auch auf die Lage der Grenzorbitale und damit auf die Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen.<sup>[54]</sup> In diesem Zusammenhang haben sich auch voluminöse Substituenten am Grundkörper des Moleküls bewährt, da diese durch eine hohe Packungsdichte die Diffusion von Sauerstoff und Wasser durch den Film verhindern.<sup>[105]</sup> Auch die Substitution des Kohlenstoff-Grundgerüsts mit Heteroatomen wie Schwefel, Stickstoff oder Selen hat oft positive Auswirkungen, sowohl durch die Modulation der energetischen Lage der Grenzorbitale als auch durch die Ausbildung von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen, die die planare Geometrie der Moleküle stabilisieren.<sup>[131-132]</sup> Die Verbindungsklasse der Acene hat sich in Hinsicht auf viele der genannten Eigenschaften hervor getan. Besonders die Inkorporation von Stickstoff-Substituenten im Grundkörper hat sich bei Acenen bewährt, da so die mangelnde Stabilität der Tetracen- und Pentacen-Derivate stark verbessert werden konnte.<sup>[198]</sup> Aus der Kombination eines *N*-Heteroacens mit einer polymeren Matrix könnte so ein Halbleiter mit guter Löslichkeit, hoher Stabilität und ausgezeichneter Ladungsträgermobilität erreicht werden.

---

### 3. Zielsetzung

---

Bei der Entwicklung organischer Materialien zur Verwendung als Halbleiter in Feldeffekt-Transistoren sind in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht worden, wie im vorherigen Kapitel dargestellt worden ist. Dennoch besteht in einigen bedeutenden Aspekten noch Forschungsbedarf, besonders im Hinblick auf den Einsatz in flexiblen, kostengünstigen Bauteilen. In diesem Zusammenhang ist die Vereinbarkeit von hoher Ladungsträgermobilität und der einfachen Verarbeitung in Druckprozessen hervorzuheben. Hier soll das halbleitende Material einerseits gut löslich, filmbildend und widerstandsfähig gegenüber Temperaturschwankungen und Deformation sein. Andererseits muss eine gewisse molekulare Ordnung im resultierenden Film vorliegen, um einen signifikanten Ladungsträgertransport zu garantieren. Somit erscheint die Kombination der Eigenschaften der beiden Hauptklassen der organischen Halbleitermaterialien als sehr vorteilhaft: Die einfache Verarbeitung und gute Filmbildung von Polymeren könnte gut mit den hohen Mobilitäten der kleinen Moleküle vereinbart werden. Aus diesem Grund sollen in der vorliegenden Arbeit Wege zur Synthese und Charakterisierung eines Polymers etabliert werden, das als Seitengruppen halbleitende Einheiten trägt (Abbildung 3-1).

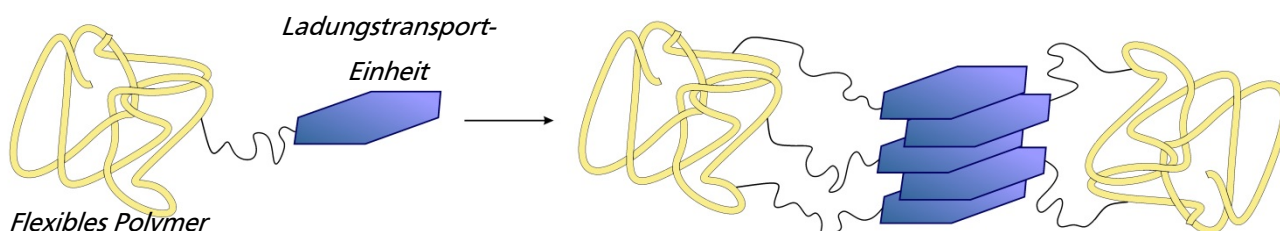


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des angestrebten Polymers und der Anordnung der Ladungstransport-Einheiten.

Das Material soll aus Lösung auf das Bauteil aufgebracht werden, sodass nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein einheitlicher Polymer-Film entsteht, indem die Ladungstransport-Einheiten auf der Isolator-Schicht des Transistors gestapelt angeordnet vorliegen. Dafür muss das angestrebte Polymer gute Materialeigenschaften wie Löslichkeit, Stabilität, Filmbildung oder Kristallisation aufweisen. Des Weiteren soll es auf einfache und vielfältige Weise synthetisch zugänglich sein, damit es möglich wird, Polymere mit unterschiedlichen Seitengruppen herzustellen. Durch die Variation der verschiedenen Ladungstransport-Einheiten und somit der energetischen Lage der Grenzorbitale können n- und p-halbleitende Materialien zugänglich werden. Außerdem kann durch ein solches „Baukasten“-Prinzip die Seitengruppen einfach ausgetauscht werden, falls diese sich als

---

ungeeignet erweisen sollten, ohne dass eine komplett neue Synthesestrategie etabliert werden muss. Um die Eignung des entwickelten Konzepts zu belegen, sollte die Einheit für den Ladungstransport aus einem etablierten, organischen Halbleiter bestehen, der neben hervorragenden halbleitenden Eigenschaften eine gute Kristallisation aufweist, um die Anordnung im Film zu gewährleisten. Außerdem sollte die gewählte Halbleiter-Molekülklasse asymmetrisch funktionalisiert werden können, damit diese einseitig an die Polymerhauptkette angebunden und eine Vernetzung vermieden werden kann. Das polymere Rückgrat hingegen sollte beim Betrieb des zukünftigen Bauteils gegenüber der angelegten Spannung und den migrierenden Ladungsträgern möglichst inert sein. Auch darf das Polymer-Rückgrat die Ordnungsbildung der halbleitenden, lateralen Substituenten nicht negativ beeinflussen. Dafür ist es wichtig, dass Polymer und Ladungstransport-Einheit flexibel durch einen sogenannten „Spacer“ miteinander verbunden sind. Trotz der Anbindung an ein ungeordnetes Polymerknäuel ermöglicht dieser Spacer den Ladungstransport-Einheiten die optimale Anordnung zueinander. Die Ausbildung dieser Morphologie ist von großer Bedeutung, da sich nur so  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ausbilden können, die für den effizienten Ladungstransport durch das Material essentiell sind. Die Erfüllung all dieser, zum Teil konträren, Materialanforderungen soll in der nachfolgenden Lösungsstrategie diskutiert werden.

---

#### 4. Lösungsstrategie und Entwicklung einer Leitstruktur

---

Zur Erfüllung der in der Aufgabenstellung aufgezeigten Anforderungen an das halbleitende Material soll in dieser Arbeit ein Styrol-basiertes Polymer als Modellsystem angestrebt werden. Diese Verbindungsklasse ist nicht nur radikalisch, sondern auch anionisch, kationisch und koordinativ zu polymerisieren und lässt somit einen großen Variationsspielraum bei der Synthese zu. Bevorzugt soll in dieser Arbeit jedoch eine radikalische Polymerisation durchgeführt werden, da hierfür keine (halb-)metallischen Katalysatoren benötigt werden, die nach der Reaktion schwer aus dem Produkt zu entfernen wären und die die Funktion des resultierenden Bauteils stören würden. Außerdem ist hier das Risiko einer Nebenreaktion des Monomers während der Polymerisation geringer als beispielsweise bei der anionischen Polymerisation. Zusätzlich besteht bei der gewählten, Styrol-basierten Strategie die Möglichkeit, das Monomer durch polymeranaloge Umsetzung an ein bestehendes Polymer anzubinden. Polystyrole haben außerdem eine deutlich oberhalb der Raumtemperatur liegende Glasübergangstemperatur und eine allgemein gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, was die leichte Verarbeitung des darauf basierenden Polymers ermöglicht.

Um die Möglichkeit einer, durch das spröde Polystyrol-Rückgrat verursachten, Rissbildung im Film vorzubeugen, sollen Polyethylenglycole (PEG) als flexibler Spacer verwendet werden, analog zu Molekülen der Flüssigkristall-Forschung von RINGSDORF.<sup>[209-210]</sup> Diese verbessern die Löslichkeit zusätzlich und vereinfachen so Handhabung und Charakterisierung des Materials. Außerdem eignen sich PEGs in diesem Zusammenhang gut, da sie in variabler Kettenlänge und mit unterschiedlichen Endgruppen kommerziell erhältlich sind.

An den Spacer wird eine halbleitende Struktur-Einheit angebracht, die bereits als halbleitende Materialien mit guten Ladungsträgermobilitäten etabliert worden sind. Hier eignen sich Acene sehr gut:<sup>[186]</sup> Durch ihr ausgedehntes  $\pi$ -System bilden sie starke, intermolekulare Wechselwirkungen aus, welche die Anordnung im Polymerfilm begünstigen.<sup>[85]</sup> In dieser Arbeit sollten im Speziellen *N*-Heteroacene verwendet werden, da die Substitution einer CH-Gruppe des Acens durch Stickstoff die Löslichkeit des Materials verbessert und die Empfindlichkeit gegenüber Oxidation und Dimerisierung reduziert.<sup>[211]</sup> Außerdem bilden sich intermolekulare C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen aus, die eine planare Anordnung der Moleküle in der Kristallschicht begünstigen.<sup>[196]</sup> Allerdings gestaltet sich die synthetische Zugänglichkeit von höheren Oligoazaacenen bislang problematisch, da diese über vielstufige Reaktionssequenzen aufgebaut werden müssen, die meist nur mithilfe von stabilisierenden

Substituenten gelingen.<sup>[212]</sup> Dabei besteht im Besonderen oft die Schwierigkeit im Aufbau eines vollständig aromatischen Moleküls, das nicht durch eine Hydroaza-Einheit unterbrochen wird.<sup>[213]</sup>

Aus der Kombination aller in diesem Kapitel vorgestellten Lösungsstrategien ergibt sich in Konsequenz das funktionale Monomer **58** (Abbildung 4-1).

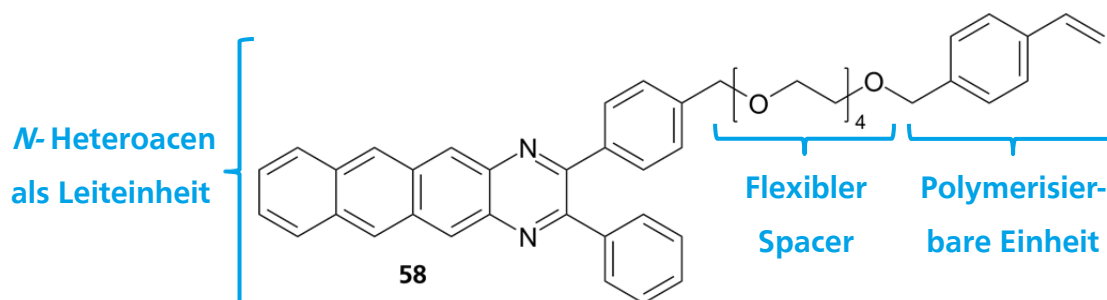


Abbildung 4-1: Funktionales Monomer **58** als Vorstufe zum halbleitenden Polymer.

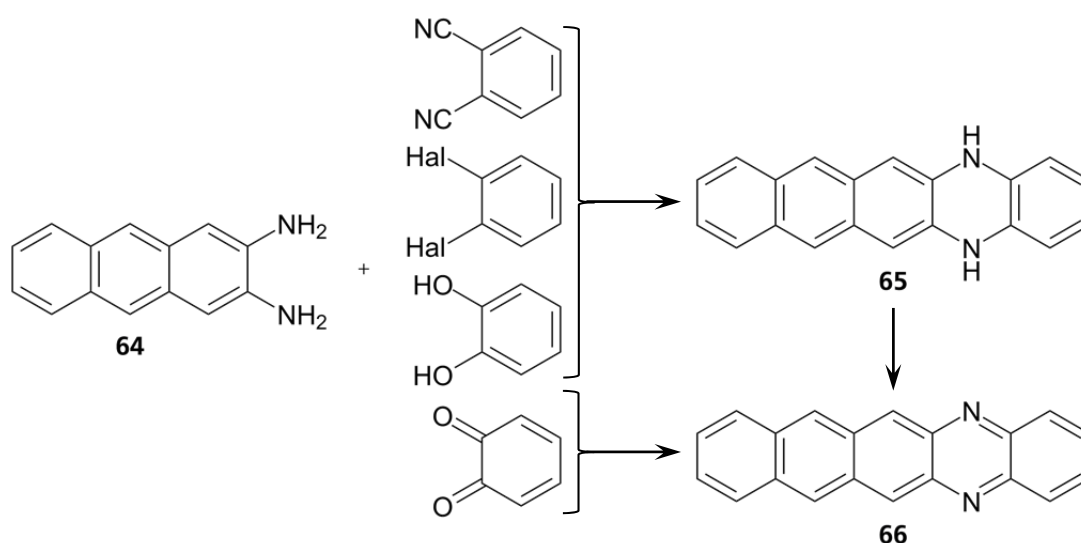
In dem angestrebten Synthesekonzept besteht eine besondere Schwierigkeit in der einseitigen Funktionalisierung des *N*-Heteroacens, da diese bisher selten in der Literatur beschrieben wurde und somit einen wesentlichen Aspekt dieser Arbeit darstellt. Aus Konsequenz dessen sollte nicht nur die Synthese und Polymerisation des Monomers **58** etabliert werden, sondern auch neue Zugangswege zur Herstellung von asymmetrisch substituierten *N*-Heteroacenen aufgezeigt werden.

### 5.1. Retrosynthetische Betrachtung der Zielverbindung

The reaction scheme illustrates the synthesis of polymer 64. It begins with the degradation of polymer 59 into monomers 60 and 58. Monomer 58 is then converted into monomer 61. Polymer 64 is formed from monomers 60, 61, and 62, with 63 being an intermediate in the synthesis of 64.

Das funktionalisierte Styrol-Derivat **58** kann retrosynthetisch in vier Hauptbausteine zerlegt werden: 4-Vinylbenzylchlorid **61**, Tetraethylenglykol **62**, Diketon **63** und 2,3-Diaminoanthracen **64**. Dieser modulare Aufbau ermöglicht die geforderte, einfache Anpassung des Monomerbausteins, da nicht nur verschiedene, aromatische Diamine in Kombination mit dem Diketon zur Variation des *N*-Heteroacens verwendet werden können, sondern auch unterschiedliche Polyethylenglykole zur Änderung der Spacerlänge. Sowohl die Anbindung des Spacers an das funktionalisierte Styrol-Derivat als auch an das *N*-Heteroacen kann durch WILLIAMSONSCHE Ethersynthese erreicht werden.<sup>[214]</sup> *N*-Heteroacene werden vor allem durch die Reaktion eines aromatischen *ortho*-Diamins mit 1,2-funktionalisierten Diketonen, Diolen, Dinitrilen oder Dihalogeniden hergestellt (Schema 5-2).<sup>[215]</sup> Dabei

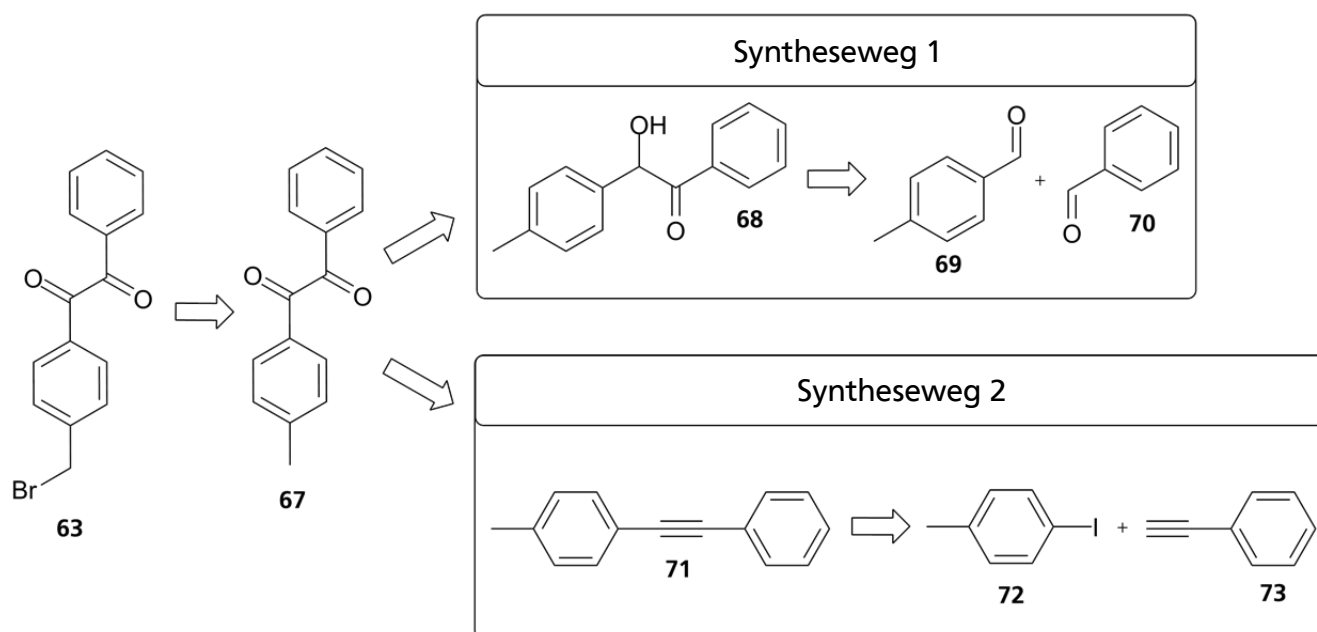
erfordern die beiden letzteren Verbindungsklassen den Einsatz von harschen Reaktionskonditionen bzw. von teuren Katalysatoren und Liganden.<sup>[195, 216]</sup> Ein weiterer Nachteil dieses Reaktionswegs besteht darin, dass meistens kein vollständig konjugiertes, aromatisches Produkt gebildet wird, sondern das entsprechende Dihydroderivat **65**. Dieses muss in einem zusätzlichen Syntheseschritt reduzierend dehydriert und damit aromatisiert werden.<sup>[217]</sup> Dahingegen ergibt die sauer katalysierte Umsetzung mit 1,2-Diketonen direkt die vollständig konjugierten *N*-Heteroacene **66** in guten bis sehr guten Ausbeuten, wie in Vorarbeiten des Arbeitskreis Prof. REHAHN bereits gezeigt werden konnte.<sup>[198]</sup> Somit empfiehlt sich zur *N*-Heteroacensynthese die Verwendung eines 1,2-Diketons **63**.



Schema 5-2: Synthese eines Naphtho[2,3-*b*]phenazins-Derivats **66** aus 2,3-Diaminoanthracen **64** mit verschiedenen Reaktionspartnern.

Damit das *N*-Heteroacen einseitig an den Spacer angebunden werden kann, muss das für die Kondensation verwendete Diketon bereits asymmetrisch funktionalisiert sein. Die Einführung der für die Anbindung benötigten, funktionellen Gruppe kann nicht oder nur unter großem synthetischen Aufwand über das aromatische Diamin, den anderen Kondensationspartner, eingeführt werden.<sup>[218]</sup> Die benötigten Diketone **63** hingegen können allgemein durch zwei Hauptsynthesewege hergestellt werden (Schema 5-3). Die Brommethyl-Gruppe sollte aber bei beiden Synthesewegen im letzten Reaktionsschritt in das Molekül eingeführt werden, da diese sich als sehr reaktiv und unter den jeweiligen Oxidationsbedingungen als nicht stabil erwiesen hat.<sup>[219-221]</sup>



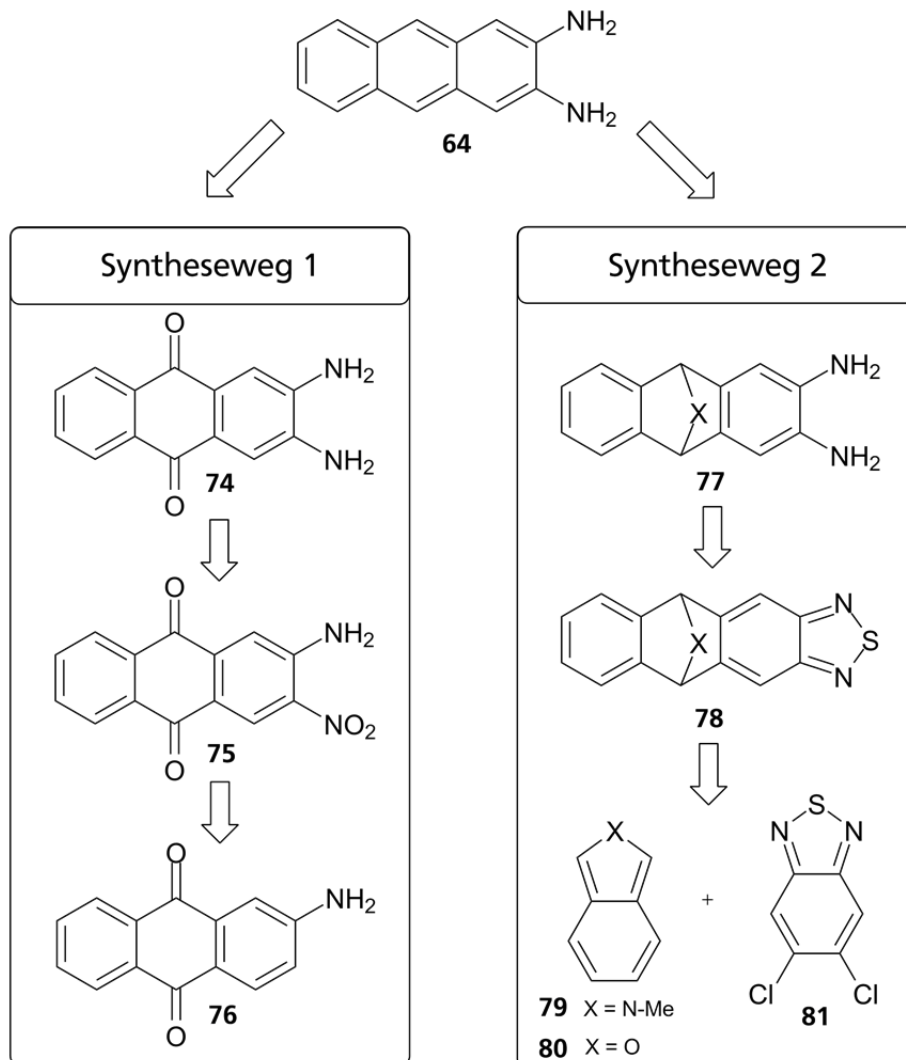


Schema 5-3: Retrosynthese des asymmetrisch funktionalisierten 1,2-Diketons **63**.

Die erste Möglichkeit ist die Blausäure-katalysierte Addition von Benzaldehyden **69**, **70** zum Benzoin **68** (Syntheseweg 1).<sup>[222-223]</sup> Dabei wird in der Literatur<sup>[224-225]</sup> eine NHC-katalysierte nukleophile Acylierung mit Triazolium-Salzen angewendet. Im nächsten Schritt erfolgt die Oxidation des  $\alpha$ -Hydroxyketons **68** zum Diketon **67**. Diese kann mit einer Vielzahl verschiedener Reagenzien durchgeführt werden, so beispielsweise mit Bromwasserstoffsäure und Dimethylsulfoxid (DMSO),<sup>[226]</sup> Kupfersulfat und Pyridin,<sup>[227]</sup> Wasserstoffperoxid und Kaliumchromat<sup>[228]</sup> oder Vanadium mit *tert*-Butyl-hydroperoxid.<sup>[229]</sup> Der Schwachpunkt der Benzoin-Addition ist die Synthese von sogenannten gemischten Benzoinen, also solchen mit unterschiedlichen Substituenten an beiden Benzolringen. Dabei entsteht nicht nur das gewünschte gemischte Benzoin, sondern auch die Homo-Kupplungsprodukte der beiden Aldehyde. Es können zwar Maßnahmen getroffen werden, um dieses Verhältnis zu verschieben,<sup>[230]</sup> aber die Abtrennung der Nebenprodukte kann sich schwierig gestalten.

Deshalb bietet es sich an den zweiten Syntheseweg zu wählen: 1,2-Diketone können auch durch die Palladium-katalysierte Oxidation eines Alkins mit DMSO hergestellt werden.<sup>[231]</sup> Das dafür benötigte Alkin **71** kann einfach durch SONOGASHIRA-Kupplung eines Acetylens **73** mit einer Iod-Verbindung **72** erhalten werden, wobei durch Variation der Kupplungsbausteine ein asymmetrisches Substitutionsmuster erhalten werden kann.<sup>[232]</sup>

Die zweite Komponente zur Synthese des *N*-Heteroacens, 2,3-Diaminoanthracen **64**, kann einerseits durch Modifizierung eines geeigneten Anthrachinon-Körpers hergestellt werden (Syntheseweg 1), andererseits durch den *de novo* Aufbau des Anthracengerüsts durch DIELS-ALDER-Reaktionen nach Syntheseweg 2 (Schema 5-4).



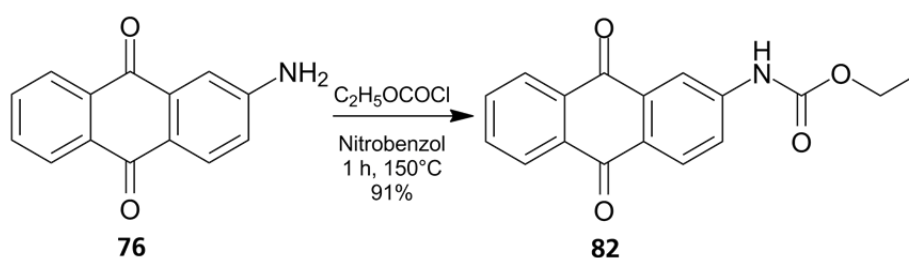
Schema 5-4: Retrosynthese von 2,3-Diaminoanthracen.

Bei dem ersten Syntheseweg nach SCHAARSCHMIDT und LEU<sup>[233]</sup> soll 2-Aminoanthrachinon **76** selektiv in der 3-Position nitriert werden, wofür an der freien Amino-Funktionalität zuerst eine Schutzgruppe eingeführt werden muss. Nach dem Entfernen der Amino-Schutzgruppe soll die Nitro-Gruppe reduziert<sup>[234]</sup> und zum Schluss das Anthrachinon **74** zum Anthracen **64** reduziert werden.<sup>[235]</sup> Die Aromatisierung des Grundkörpers sollte bei beiden Synthesewegen als letzter Schritt der Reaktionssequenz erfolgen, da 2,3-Diaminoanthracen und seine Derivate instabil gegenüber Oxidation und photokatalysierter Dimerisierung sind.<sup>[198]</sup> Bei dem zweiten Syntheseweg wird das Anthracen durch oxidative Eliminierung<sup>[236]</sup> des *N*-Methyl- oder

Sauerstoff-überbrückten 2,3-Diamino-9,10-dihydroanthracens **77** gewonnen. Dieses kann durch Zinn(II)-chlorid-vermittelte Hydrierung des entsprechenden Thiadiazol-Derivats **78** gewonnen werden.<sup>[237]</sup> Das Thiadiazol-Derivat soll durch eine DIELS-ALDER-Reaktion von *N*-Methylisindol **79** oder Isobenzofuran **80** und 5,6-Dichlorbenzo[1,2,5-*c*]thiadiazol **81** synthetisiert werden. Beide Synthesewege werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert.

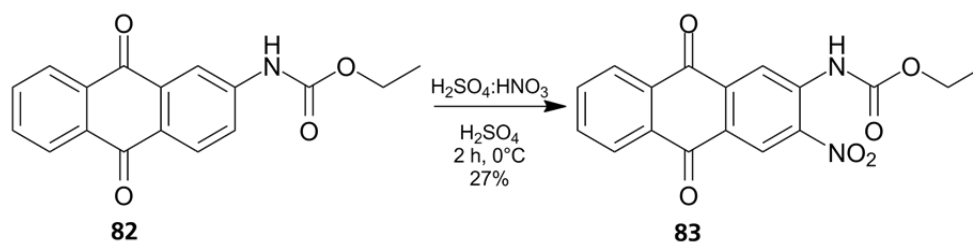
## 5.2. Synthese von 2,3-Diaminoanthracen ausgehend von 2-Aminoanthrachinon

Das Zielmolekül 2,3-Diaminoanthracen **64** konnte durch eine fünfstufige Synthesesequenz ausgehend von 2-Aminoanthrachinon **76** hergestellt werden. Dabei wurden die ersten vier Synthesestufen in Anlehnung an die Vorschriften von SCHAARSCHMIDT und LEU durchgeführt.<sup>[233]</sup> Eine Schutzgruppe am Amin musste im ersten Schritt eingeführt werden, um bei der nachfolgenden Reaktion die Nitrierung des Amins zu verhindern (Schema 5-5). Ethylcarbammat eignet sich dafür als Schutzgruppe, da es inert gegenüber den Reaktionsbedingungen ist und einfach durch saure Hydrolyse abgespalten werden kann.



Schema 5-5: Synthese von 2-Ethoxyamidoanthrachinon **82**.

Auf diese Art und Weise konnte das Produkt **82** in 91%iger Ausbeute gewonnen werden. Die Produktbildung konnte nur durch Massenspektrometrie bestätigt werden, da 2-Ethoxyamidoanthrachinon **82** in den gängigen deuterierten Lösungsmitteln unlöslich ist. Das Spektrum wies einen Molekülionenpeak bei  $m/z = 295$  auf, was dem Molekulargewicht des einfach geladenen Produkts entspricht. Im nächsten Reaktionsschritt wurden durch Nitrierung in konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (Volumenverhältnis 1:10) die beiden Isomere **83** und **84** erhalten. Die Zielverbindung **83** mit der Nitro-Gruppe in 3-Position war in der Rohmischung der Isomere zu 60% enthalten. Das Nebenprodukt **84** konnte durch Rekristallisation aus Nitrobenzol abgetrennt werden, wodurch das 2-Ethoxyamido-3-nitroanthrachinon in 27%iger Ausbeute erhalten werden konnte (Schema 5-6).



Schema 5-6: Synthese von 2-Ethoxyamido-3-nitroanthrachinon **83**.

In dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktgemisches vor der Rekristallisation können von beiden Isomeren **83** und **84** deutlich die Signale der aromatischen Protonen am substituierten Ring ausgemacht werden. Diese unterscheiden sich stark in ihrem Kopplungsmustern (Abbildung 5-1). Bei dem 1,2-substituierten Nebenprodukt **84** handelt es sich um die Kopplung vicinaler Protonen. Diese weisen deshalb jeweils ein Dublett als Signal auf. Dahingegen stehen die entsprechenden Protonen des 2,3-substituierten Produkts **83** in *para*-Stellung zueinander, sodass deren Kopplung bei dieser Auflösung nicht sichtbar ist und zwei Singulets im Spektrum zu sehen sind.

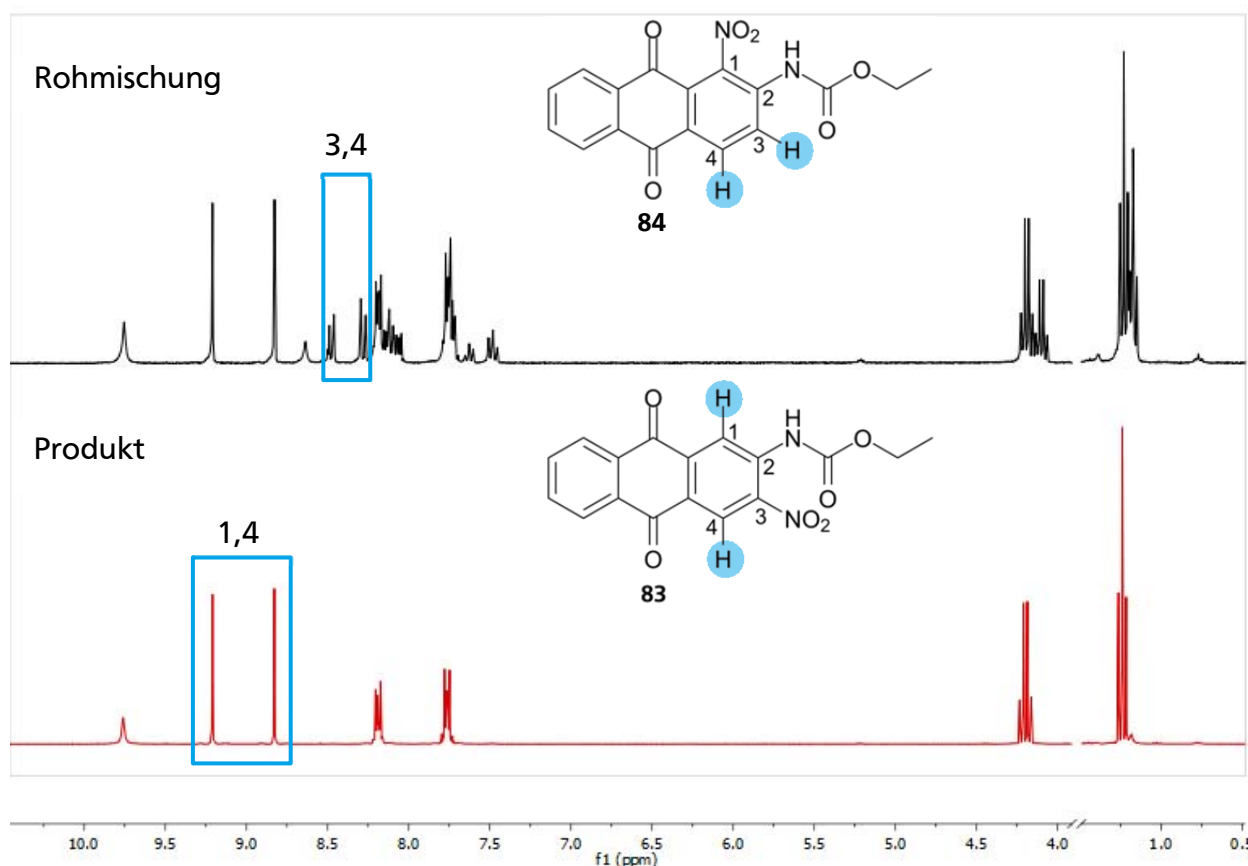
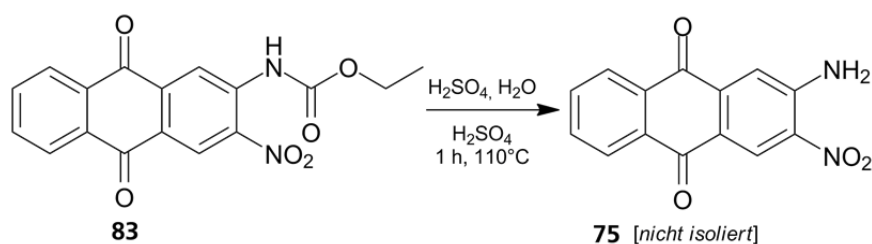


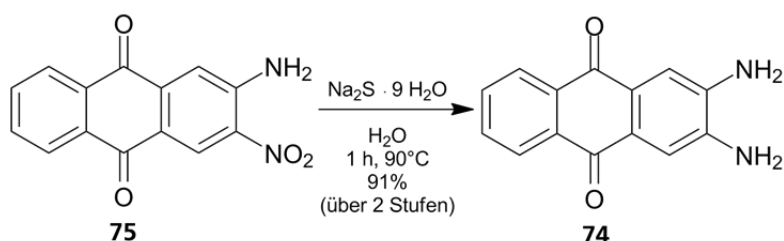
Abbildung 5-1: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Produkts vor und nach der Rekristallisation aus Nitrobenzol (300 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ).

Nach der erfolgreichen Isolierung des 2-Ethoxyamido-3-nitroanthrachinons **83** wurde die Schutzgruppe des Amins durch saure Hydrolyse entfernt. Dazu wurde das Edukt in konz. Schwefelsäure mit 10wt% Wasser gelöst und erhitzt (Schema 5-7).



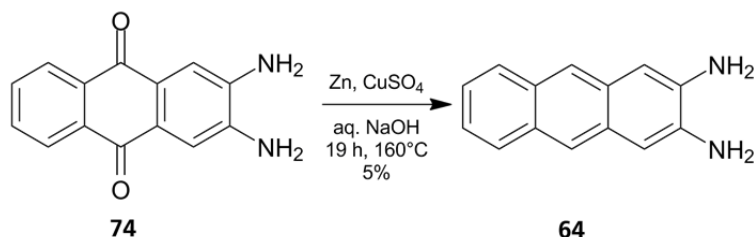
Schema 5-7: Saure Hydrolyse von 2-Ethoxyamido-3-nitroanthrachinon **83** zum freien Amin **75**.

Es konnte keine exakte Ausbeute des Produkts **75** bestimmt werden, da dieses selbst nach verlängerter Trocknungszeit im Vakuum immer noch Wasser enthielt. Stattdessen wurde die Ausbeute des nächsten Schritts über zwei Stufen bestimmt. Die Produktbildung konnte dennoch durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bewiesen werden (siehe Kapitel 6.1.). Danach erfolgte die Reduktion der Nitro-Gruppe durch Natriumsulfid im wässrigen Medium (Schema 5-8). Diese Reaktion wurde für 2-Amino-3-nitroanthrachinon **75** in der Literatur bereits mehrfach als quantitativ beschrieben.<sup>[233, 238]</sup> In dieser Arbeit konnte eine Ausbeute von 91% über zwei Stufen realisiert werden.



Schema 5-8: Reduktion von 2-Amino-3-nitroanthrachinon **75**.

Auch hier konnte die Bildung und Reinheit des Produkts **74** durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie verifiziert werden. Als letzter Schritt der Synthesesequenz wurde die Reduktion des Anthrachinons **74** zum Anthracen **64** durch Zink und Kupfersulfat im alkalischen Milieu durchgeführt (Schema 5-9).<sup>[198]</sup>



Schema 5-9: Reduktion von 2,3-Diaminoanthrachinon **74** zum entsprechenden Anthracen **64**.

Trotz Optimierung der Reaktionsbedingungen entstand als Nebenprodukt stets 9,10-Dihydroanthracen **85**, welches aufwendig durch wiederholte Rekristallisation aus Nitrobenzol aus dem Produktgemisch entfernt werden musste, konnte lediglich eine Ausbeute von 5% erreicht werden. Die Signale des Nebenprodukts **85** können neben den Produkt-Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Rohmischung deutlich ausgemacht werden (Abbildung 5-2). Im Spektrum der Rohmischung ist das Signal der doppelt benzylichen Protonen bei 3,8 ppm gut zu erkennen, welches charakteristisch für das überreduzierte Nebenprodukt **85** ist. Nach mehrfacher Rekristallisation wurde das reine Produkt **64** erhalten (unteres Spektrum).

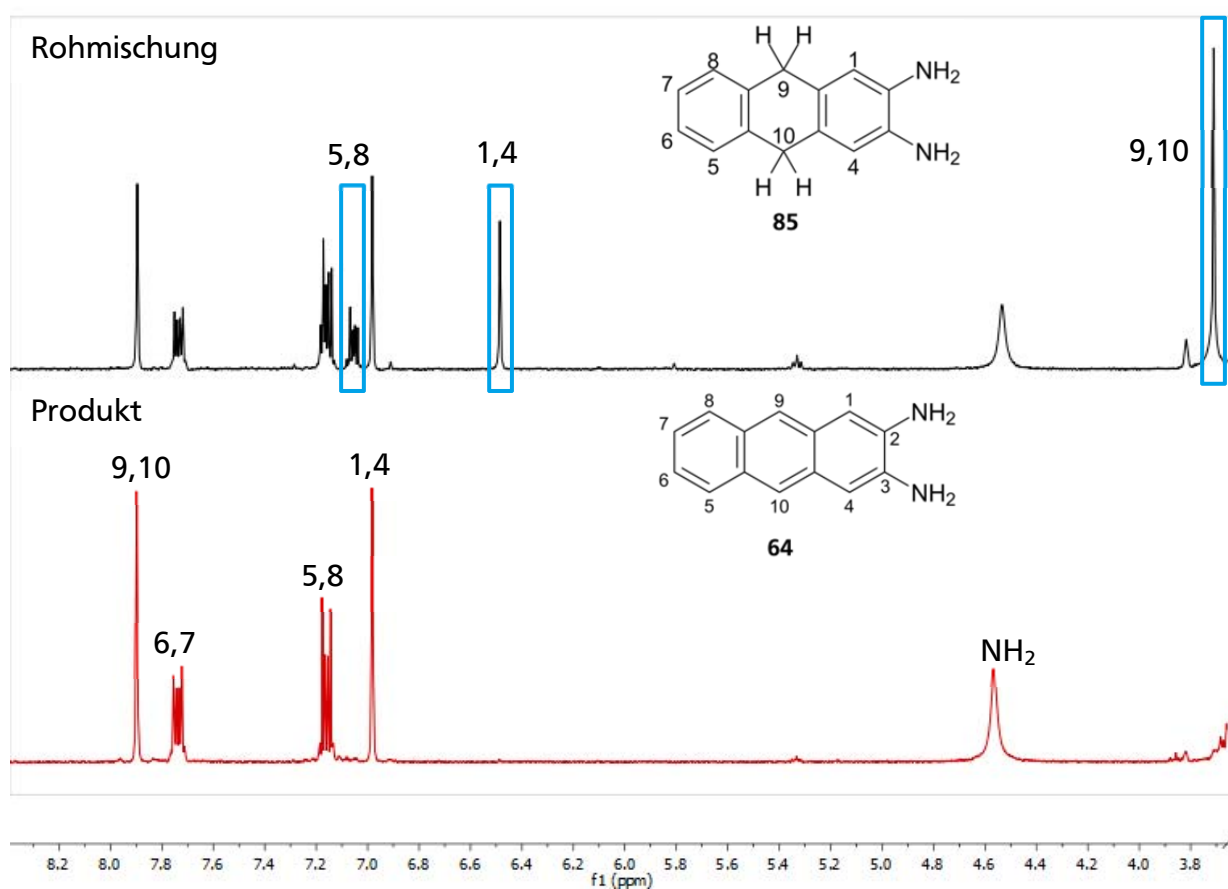
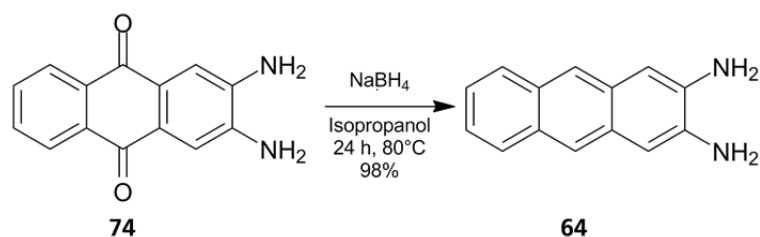


Abbildung 5-2:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Rohprodukts mit markierten Signalen des Nebenprodukts **85** (Signal der Protonen 6,7 überlagert bei 7,2 ppm) und des reinen Produkts **64** (300 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ).

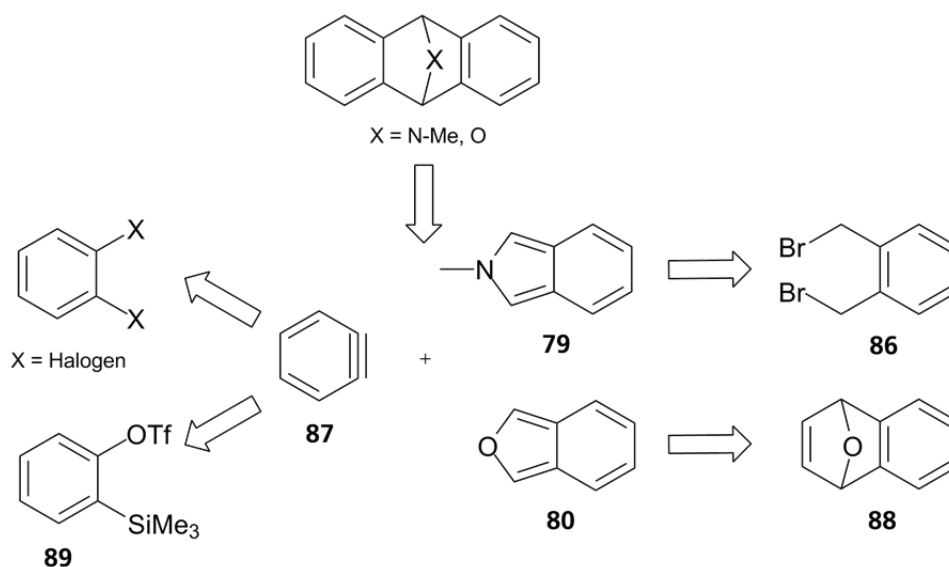
Da nach ZHANG *et al.*<sup>[239]</sup> die Bildung des überreduzierten Dihydroanthracens **85** mit Einsatz des Kupfer/Zink-Katalysators durch den Mechanismus der Reaktion nicht zu umgehen ist, wurde in Anlehnung an die Literatur<sup>[240]</sup> eine weitere Methode zur Reduktion von Ketonen mittels Natriumborhydrid in Isopropanol-Suspension des Edukts getestet (Schema 5-10). Mithilfe dieses Reduktionsmittels konnte das Produkt **64** in sehr guter Ausbeute und Reinheit erhalten werden, was durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und ein EI-Massenspektrum bestätigt wurde.



Schema 5-10: Synthese von 2,3-Diaminoanthracen **64** mit Natriumborhydrid.

### 5.3. Synthese von 2,3-Diaminoanthracen durch DIELS-ALDER-Reaktionen

Obwohl durch den Wechsel des Reduktionsmittels im letzten Schritt der Synthese nach SCHAARSCHMIDT sehr gute Ausbeuten erzielt werden konnten, bleibt dieser Reaktionsweg mit Nachteilen behaftet: Da die Nitrierung nicht regioselektiv durchgeführt werden konnte, entstand ein großer Ausbeuteverlust durch die Abtrennung des Nebenprodukts. Des Weiteren war der Einsatz des hochgiftigen und kanzerogenen Lösungsmittels Nitrobenzol mehrfach erforderlich und zudem wurde das Produkt der fünfstufigen Synthese mit nur 22%iger Ausbeute erhalten. Deshalb erschien es lohnenswert, einen weiteren Zugang zu 2,3-disubstituierten Anthracen-Derivaten zu untersuchen: DIELS-ALDER-Reaktionen. Diese gestatten eine große Variationsbreite bei der Durchführung der Reaktion durch die Vielzahl möglicher Edukte. Es bot sich an, für die Anthracen-Synthese Didehydrobenzol **87** als Dienophil-Komponente zu verwenden, da es synthetisch gut zugänglich ist<sup>[241]</sup> und sich die Synthese von Naphthalin-basierten Dienophilen deutlich aufwendiger gestaltet.<sup>[242-243]</sup> Ein bicyclisches, chinoides Dien (Isoindol **79** oder Isobenzofuran **80**) sollte dazu passend eingesetzt werden (Schema 5-11).

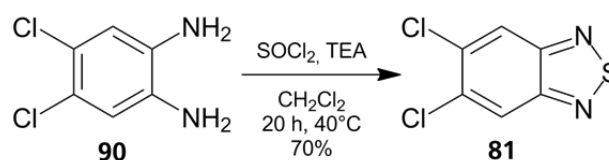


Schema 5-11: Mögliche Synthesen der Dien- und Dienophil-Komponenten für die DA-Reaktion zum 9,10-Dihydroanthracen.

Dabei kann das Arin **87** sowohl durch einen Halogen-Metall-Austausch an dihalogenierten Benzol-Derivaten mit anschließender Eliminierung hergestellt werden, als auch durch Fluorid-induzierte Eliminierung eines Trimethylsilyltriflats **89**. Als Dien-Komponente kann einerseits *N*-Methylisoindol **79** verwendet werden, welches durch Einwirkung von Methylhydrazin auf *bis*(Brommethyl)benzol **86** gebildet wird. Andererseits bietet sich auch Isobenzofuran **80** an, das durch eine *retro*-DIELS-ALDER-Reaktion des Epoxynaphthalins **88** gebildet werden kann.

### 5.3.1. DIELS-ALDER-Reaktion von *N*-Methylisoindol mit halogenierten Dienophilen

In einem ersten Versuch sollten als Arin-Precursoren 1,2-dihalogenierte Benzole verwendet werden, weil dieser Reaktionspfad in der Literatur gut etabliert<sup>[244]</sup> und entsprechende Derivate synthetisch einfach zugänglich bzw. kommerziell erhältlich sind. Das in der Literatur<sup>[245]</sup> bereits bekannte *N*-Methylisoindol **79** wird schon seit 1958<sup>[246-247]</sup> erfolgreich als Dien in DIELS-ALDER-Reaktionen verwendet. Es überzeugt durch seine einfache Synthese, relative Stabilität<sup>[245]</sup> und die anschließende simple Aromatisierung des überbrückten Dihydroaddukts **78**.<sup>[236, 248]</sup> Für die weiterführende Synthese muss das Cycloaddukt in 2,3-Position reaktive Substituenten aufweisen. Diese sind nur durch die Dienophil-Komponente einzuführen, da Isoindole mit solchen Funktionalitäten synthetisch bisher nicht zugänglich sind.<sup>[249-250]</sup> Da die Arin-Synthese ausgehend von 1,2-dihalogenierten Benzolen über den Halogen-Metall-Austausch mit Alkylolithium-Verbindung von Statten geht, die auch mit den freien Amino-Gruppen reagieren könnten, muss hier eine geeignete Schutzgruppe eingeführt werden. Deshalb wurde 4,5 Dichlor-1,2-phenylendiamin **90** mithilfe von Thionylchlorid und Triethylamin (TEA) zum entsprechenden Thiadiazol-Derivat **81** umgesetzt (Schema 5-12).

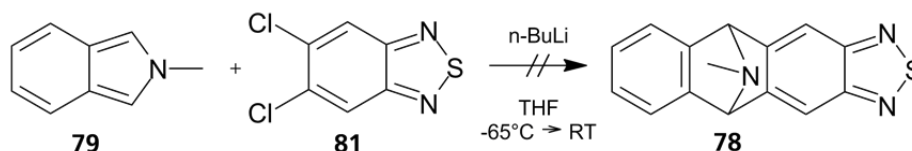


Schema 5-12: Synthese von 5,6-Dichlorbenzo[1,2,5]thiadiazol **81**.

Das Produkt **81** wurde nach Säulenchromatographie in 70%iger Ausbeute rein erhalten, was <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch verifiziert wurde. Die Synthese des *N*-Methylisoindols **79** aus 1,2-*bis*(Brommethyl)benzol **86** wurde nach ZEEH und KÖNIG<sup>[245]</sup> durchgeführt und das Produkt nach Sublimation in 69%iger Ausbeute erhalten. Die



Cycloaddition wurde stets im direkten Anschluss an die Sublimation durchgeführt, um die Zersetzung des Isoindols zu minimieren. Dafür wurde in diesem Fall das Dichlorid **81** in der Kälte (-65°C) mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, 1,8 Äq.) versetzt und zusammen mit der Isoindol-Komponente **79** in Tetrahydrofuran (THF) auf Raumtemperatur (RT) kommen gelassen (Schema 5-13).



Schema 5-13: Syntheseversuch von *N*-Methyl-5,10-dihydro-5,10-epiminoanthra[2,3-*c*][1,2,5]thiadiazol **78**.

Hierbei konnte anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums festgestellt werden, dass das Rohprodukt vor allem Edukt enthielt (Abbildung 5-3). Nach Säulenchromatographie der Rohmischung konnte das Produkt **78** in keiner Fraktion identifiziert werden.

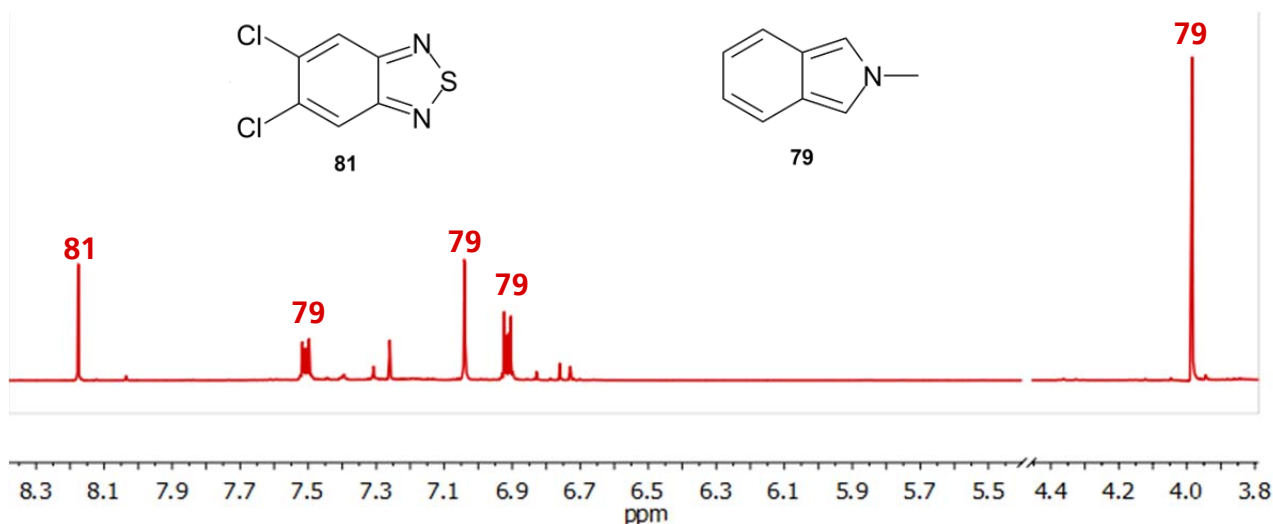
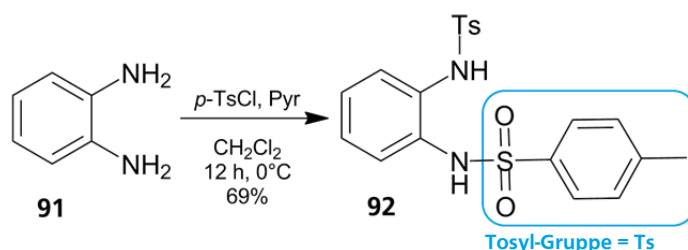


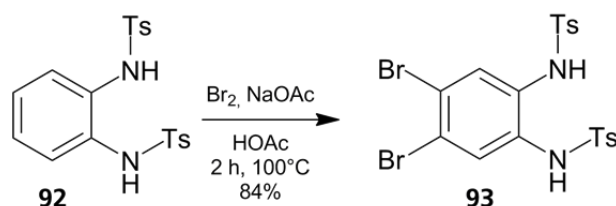
Abbildung 5-3:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Rohmischung (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Ein möglicher Grund dafür könnte die verhältnismäßig geringe Reaktivität der Chlor-Substituenten gegenüber dem Halogen-Metall-Austausch sein. Daher sollte die Reaktion mit dem entsprechenden Brom-substituierten Benzothiadiazol wiederholt werden. Das für diese Reaktion benötigte 5,6-Dibrombenzo[1,2,5-*c*]thiadiazol **95** konnte über vier Stufen aus 1,2-Diaminobenzol **91** gewonnen werden. Damit die Bromierung selektiv an der 4,5-Position stattfindet, musste eine dirigierende Schutzgruppe an den Amino-Gruppen eingeführt werden, in diesem Fall *p*-Toluolsulfonsäureamid. Die Synthese gelang nach der Literatur<sup>[251]</sup> unter Verwendung des Säurechlorids und Pyridin (Pyr) in 69%iger Ausbeute (Schema 5-14). Die Produktbildung der folgenden vier Reaktionen wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie bewiesen.



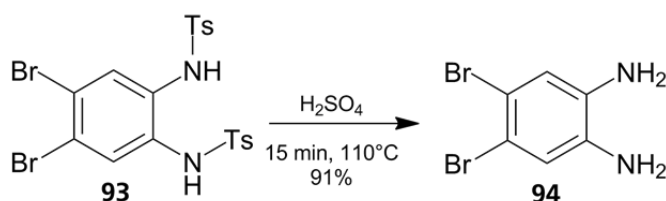
Schema 5-14: Synthese von *N,N'*-(1,2-Phenylen)*bis*(*p*-tolylsulfonamid) **92**.

Die Reaktion zum Produkt **93** wurde nach CHEESEMANN<sup>[252]</sup> mit Brom und Natriumacetat in Essigsäure (HOAc) in 84%iger Ausbeute durchgeführt (Schema 5-15).



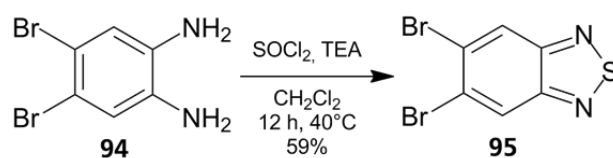
Schema 5-15: Synthese von *N,N'*-(4,5-Dibrom-1,2-phenylen)*bis*(*p*-tolylsulfonamid) **93**.<sup>[252]</sup>

Zur Entfernung der Tosyl-Schutzgruppen wurde das Dibromderivat **93** kurz in konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und die Reaktionsmischung anschließend mit wässriger NaOH-Lösung neutralisiert. Das Produkt **94** wurde in Anlehnung an die Literatur<sup>[253]</sup> in 91%iger Ausbeute hergestellt (Schema 5-16).



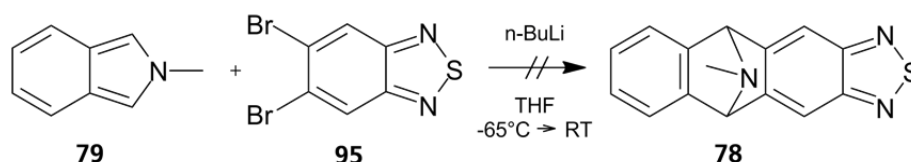
Schema 5-16: Synthese von 1,2-Diamino-4,5-dibrombenzol **94**.

Im letzten Schritt der Synthesesequenz wurde nach Modifikation der Literaturvorschrift<sup>[254]</sup> das freie Amin **94** mit Thionylchlorid zum Thiadiazol **95** umgesetzt. Das Produkt wurde nach Rekristallisation aus Hexan mit einer Ausbeute von 59% erhalten (Schema 5-17).



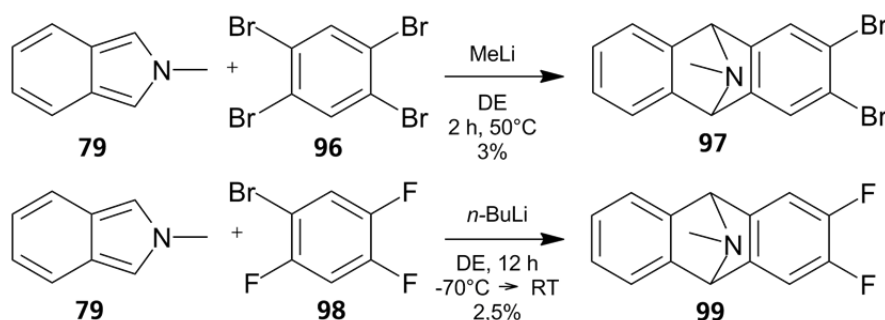
Schema 5-17: Synthese von 5,6-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol **95**.

5,6-Dibrombenzo[1,2,5-*c*]thiadiazol **95** konnte also mit einer Gesamtausbeute von 31% über vier Stufen hergestellt werden. Im nächsten Schritt wurde es zusammen mit frisch sublimiertem *N*-Methylisindol **79** in der DIELS-ALDER-Reaktion umgesetzt. Dazu wurden wie für die Reaktion mit dem 5,6-Dichlorbenzothiadiazol **81** ebenfalls 1,8 Äq. *n*-Butyllithium verwendet. Leider konnte auch hier keine Produktbildung festgestellt werden (Schema 5-18).



Schema 5-18: Syntheseversuch zu *N*-Methyl-5,10-dihydro-5,10-epiminoanthra[2,3-*c*][1,2,5]thiadiazol **78**.

Es steht zu vermuten, dass das Butyllithium nicht ausschließlich mit den Bromid-Gruppen reagiert hat, da in der Literatur<sup>[255]</sup> bekannt ist, dass Alkylolithium-Verbindungen auch die 1- und 4-Position von Benzothiadiazolen angreifen können. Dadurch ergibt sich eine Vielzahl an möglichen Nebenreaktionen, die vermutlich die Produktbildung unterdrückten. Zur Vermeidung dieser Problematik wurde die DIELS-ALDER-Reaktion nach der Literatur in Diethylether (DE) mit 1,2,4,5-Tetrabrombenzol **96** und Methyllithium (MeLi)<sup>[256]</sup> und 1-Brom-2,4,5-trifluorbenzol **98** und *n*-BuLi<sup>[248]</sup> durchgeführt (Schema 5-19). Dabei sollten die Amino-Gruppen nach BUCHWALD<sup>[257]</sup> zu einem späteren Zeitpunkt durch Substitution der Brom- bzw. Fluor-Atome in das Molekül eingeführt werden.



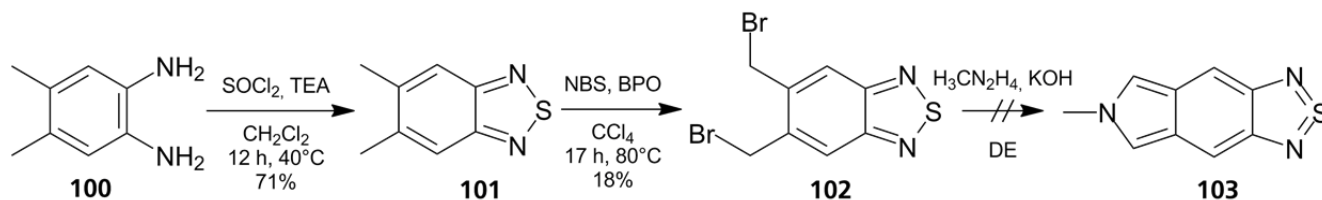
Schema 5-19: Synthese von 2,3-Dibrom- und 2,3-Difluor-11-methyl-9,10-dihydro-9,10-epiminoanthracen **97** und **99**.

Durch Säulenchromatographie konnten zwar aus dem jeweiligen Rohgemisch die Produkte isoliert werden, allerdings in sehr schlechten Ausbeuten von 2,5% und 3%. Ansonsten konnte nur die Bildung von unidentifizierten Nebenprodukten festgestellt werden. Bei *N*-Methylisoindol handelt es sich um ein Elektronen-reiches Dien, wobei bei DIELS-ALDER-Reaktionen bevorzugt der Heterocyclus reagiert.<sup>[258]</sup> Unsubstituiertes Didehydrobenzol reagiert schnell mit Elektronen-reichen Dienen,<sup>[259]</sup> und ergibt in der Reaktion mit *N*-Methylisoindol das Cycloaddukt in guter Ausbeute,<sup>[260]</sup> sodass im nächsten Schritt versucht werden sollte, die Substituenten am Isoindol einzuführen, um diese Eigenschaft des unsubstituierten Arins auszunutzen.

### 5.3.2. Einführung der Amino-Substituenten am *N*-Methylisoindol

Um das oben genannte Problem zu umgehen, sollte die Aminofunktionalität über die Isoindol-Komponente eingeführt werden. Um eine Nebenreaktion des *n*-Butyllithiums mit dem

Isoindol-Derivat zu vermeiden, wurde zuerst nur das Dihalogenuid als Arin-Precursor mit dem Alkylolithium vorgelegt. Deshalb sollte letzteres schon abreagiert haben, wenn nach einer Stunde das Isoindol zugegeben wurde. Es wurde weiterhin Thiadiazol als Amin-Schutzgruppe verwendet. Das für diese Reaktion benötigte Isoindol-Derivat sollte über drei Stufen synthetisiert werden, ausgehend von 4,5-Dimethyl-1,2-diaminobenzol **100** (Schema 5-20).



Schema 5-20: Synthese-Sequenz für *N*-Methylpyrrolo[3,4-*f*]-2,1,3-benzothiadiazol **103**.

Dabei wurden im ersten Schritt die Amino-Gruppen mit Thionylchlorid zum Thiadiazol **101** mit 71%iger Ausbeute umgesetzt. Im nächsten Schritt erfolgte die Bromierung der Methyl-Gruppen am Aromaten mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Dibenzoylperoxid (BPO) nach NEIDLEIN.<sup>[261]</sup> Leider konnte hier die alleinige Produktbildung von 5,6-*bis*(Brommethyl)-benzo[1,2,5-*c*]thiadiazol **102** nicht gewährleistet werden. Vielmehr entstand auch das dreifach bromierte 5-(Brommethyl)-6-(dibrommethyl)benzo[1,2,5-*c*]-thiadiazol **104**, welches nicht durch Säulenchromatographie abgetrennt werden konnte (Abbildung 5-4).

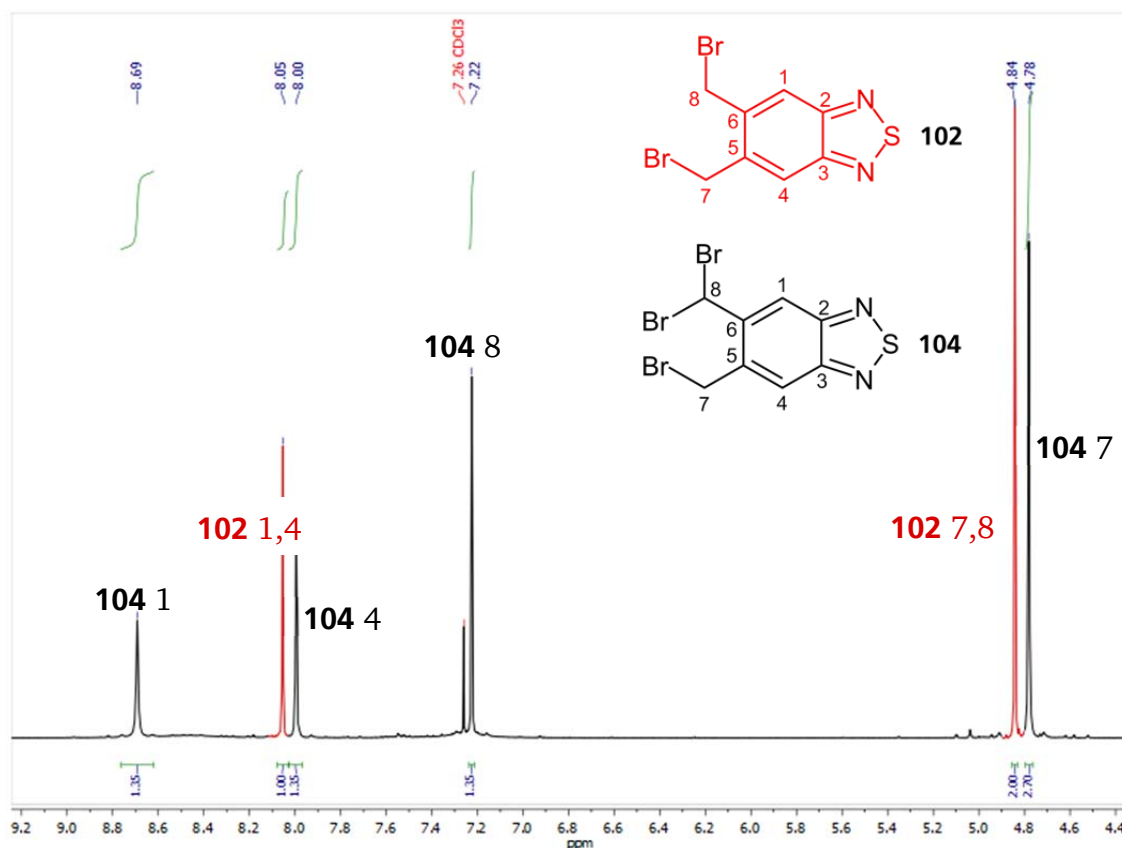
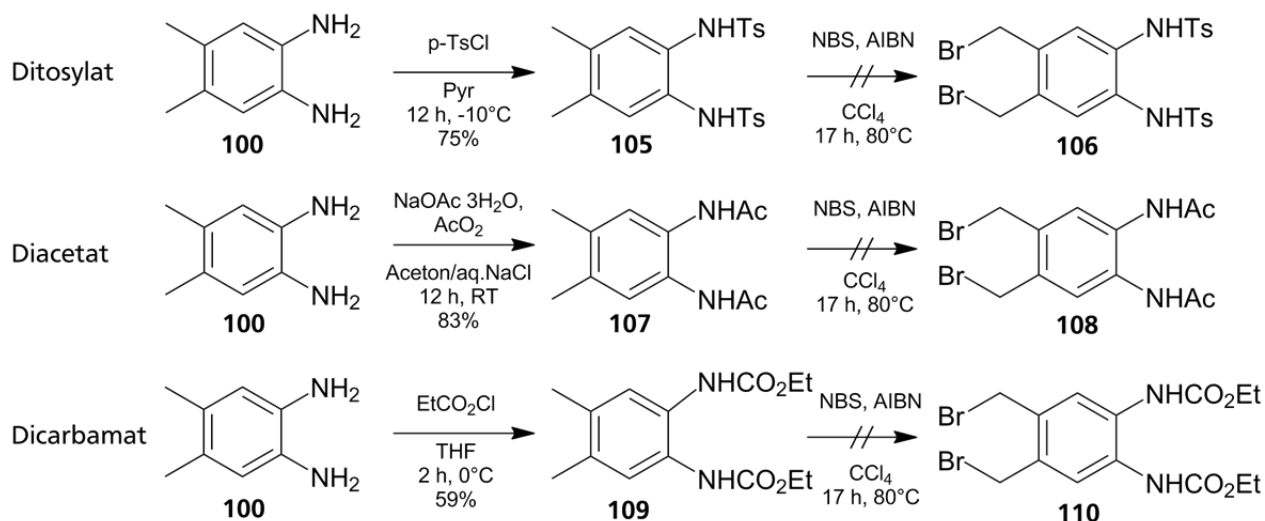


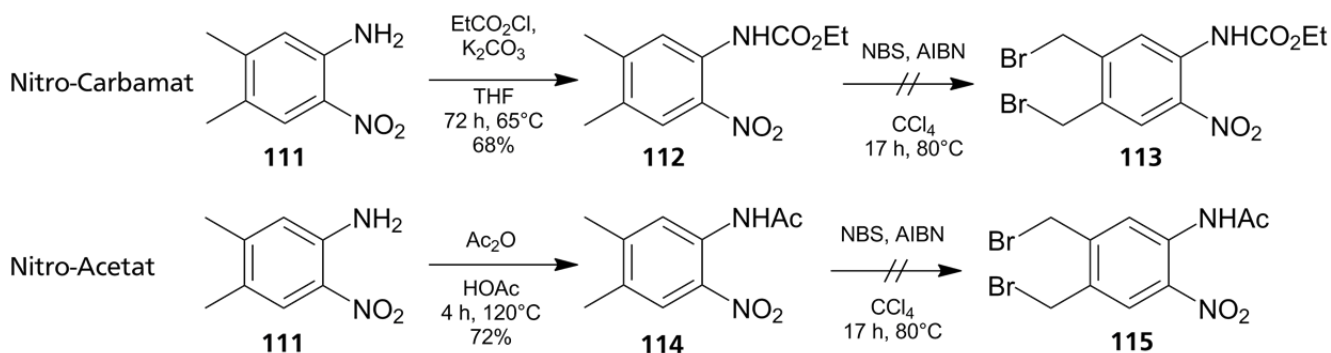
Abbildung 5-4: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Produktgemischs der Bromierung von **101** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Trotz dessen wurde das Gemisch im nächsten Schritt zur Isoindolsynthese eingesetzt. Dabei konnte aber kein Produkt **103** isoliert werden. Im Folgenden wurde 4,5-Dimethyl-1,2-diaminobenzol mit weiteren Schutzgruppen versehen, um im zweiten Schritt die Bromierung der Methyl-Gruppen mit einer höheren Selektivität durchzuführen. Dazu sollten NBS und Azobis(isobutyronitril) (AIBN) verwendet werden (Schema 5-21).



Schema 5-21: Einführung verschiedener Schutzgruppen an 4,5-Dimethyl-1,2-diaminobenzol **100** und Versuche der benzylichen Bromierung der geschützten Produkte.

Obwohl die Synthese der geschützten Diamine **105**, **107** und **109** in guten Ausbeuten gelang, was <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch belegt wurde, konnten die entsprechenden *bis*(Brommethyl)-Derivate nicht erhalten werden. Um dirigierende Effekte der Amino-Schutzgruppen auszuschließen, wurde die Reaktion des Carbamats und Acetats mit 4,5-Dimethyl-1-amino-2-nitrobenzol **111** wiederholt (Schema 5-22).

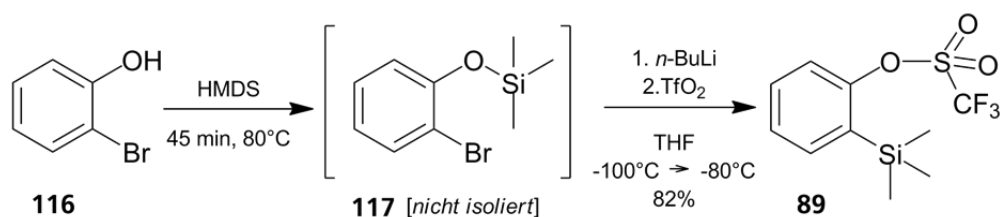


Schema 5-22: Einführung einer Carbamat- und Acetat-Schutzgruppe an 4,5-Dimethyl-1-amino-2-nitrobenzol **111** und Versuche der benzylichen Bromierung der geschützten Produkte.

Auch hier konnte kein *bis*(Brommethyl)-Derivat isoliert werden, sodass die Kombination aus Arin-Bildung durch Halogen-Metall-Austausch und der DIELS-ALDER-Reaktion des entstehenden Arins mit *N*-Methylisindol-Derivaten nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte.

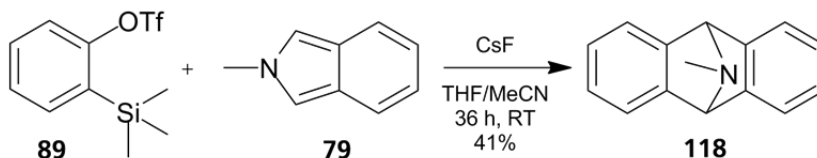
### 5.3.3. Arin-Bildung durch Fluorid-induzierte Desilylierung in DIELS-ALDER-Reaktionen

Seit 1983<sup>[262]</sup> hat eine weitere Art der Arin-Erzeugung neues Interesse an Cycloadditions-Reaktionen geweckt: die Fluorid-induzierte Desilylierung von 2-(Trimethyl)silylaryltriflaten, gefolgt von der Eliminierung der Triflat-Gruppe. Grund dafür sind die milden Reaktionsbedingungen, hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und verbesserte Ausbeuten im Vergleich zu den älteren Methoden.<sup>[263]</sup> Die Synthese des Arin-Precursors 2-(Trimethyl)silylphenyltriflat **89** gelang in guten Ausbeuten ausgehend von 2-Bromphenol **116** (Schema 5-23).



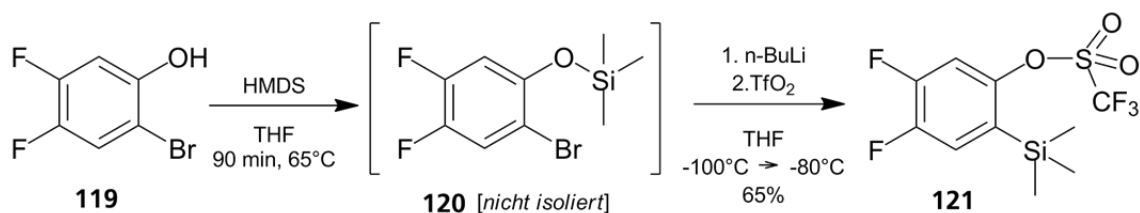
Schema 5-23: Synthese des Arin-Precursors 2-(Trimethyl)silylphenyltriflat **89**.

Im ersten Versuch sollten die beiden unfunktionalisierten Diene und Dienophile eingesetzt werden, um die Kompatibilität der Reagenzien zu testen (Schema 5-24).



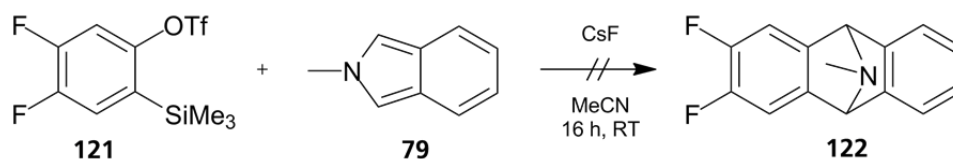
Schema 5-24: Synthese von *N*-Methyl-9,10-dihydro-9,10-epiminoanthracen **118**.

Durch die Reaktion mit Cäsiumfluorid konnte das bisher Literatur-unbekannte Produkt **118** in 41%iger Ausbeute erhalten werden, was <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch belegt werden konnte. Da es, wie bereits berichtet, nicht möglich war, ein in 5,6-Position funktionalisiertes Isoindol herzustellen, mussten also die benötigten funktionellen Gruppen über die Aryltriflat-Komponente eingeführt werden. Obwohl eine Vielzahl von verschiedenen Aryltriflaten bekannt ist,<sup>[264]</sup> eignet sich in diesem Synthesepan nur das 4,5-Difluor-substituierte Phenyltriflat **121**, da alle anderen potentiell geeigneten Derivate mit *n*-Butyllithium Nebenreaktionen eingehen würden (Schema 5-25).



Schema 5-25: Synthese von 4,5-Difluor-2-(trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat **121**.

Die Synthese dieses Arin-Precursors gelang in 65%iger Ausbeute nach CASTEDO.<sup>[265]</sup> Allerdings resultierte die Umsetzung von **121** mit *N*-Methylisindol in einem komplexen Produktgemisch, welches weder Edukte noch die gewünschte Verbindung **122** enthielt (Schema 5-26).



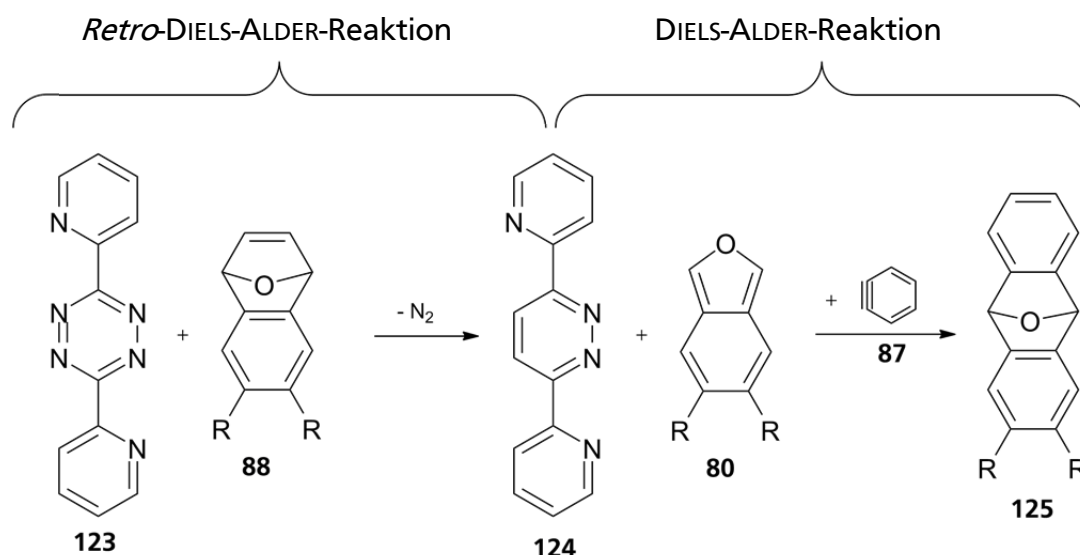
Schema 5-26: DIELS-ALDER-Reaktionsversuch zur Bildung von 2,3-Difluor-11-methyl-9,10-dihydro-9,10-epiminoanthracen **122**.

Abschließend muss festgehalten werden, dass keine Möglichkeit gefunden werden konnte, mit Isoindolen die Herstellung von 2,3-disubstituierten Acenen zu verwirklichen.

#### 5.3.4. DIELS-ALDER-Reaktionen von Isobenzofuranen mit Trimethylsilyltriflat-Derivaten

Da die Herstellung von 2,3-disubstituierten Acenen nicht unter Verwendung von Isoindol-Derivaten realisiert werden konnte, musste eine andere Dien-Komponente gefunden werden: In vielen Publikationen zum Aufbau von Acenen durch DIELS-ALDER-Reaktionen werden Furan<sup>[266-267]</sup> oder Benzofuran<sup>[268]</sup> als Diene verwendet. Allerdings eignen sich diese nur bedingt für diesen Syntheseansatz. Isobenzofuran **80** (IBF) hingegen passt als „Sauerstoff-Analogon“ von Isoindol **79** gut in das entwickelte Konzept der Synthese eines linearen Anthracen-Derivats in wenigen Schritten. Ein Nachteil der Verwendung von Isobenzofuran ist aber, dass es ein sehr reaktives, instabiles Molekül ist, das mit sich selbst und seinen Edukten reagieren kann.<sup>[269-270]</sup> Außerdem reagiert es auch mit Sauerstoff, weshalb alle verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien entgast werden und alle Reaktionen unter Schutzgas-Atmosphäre stattfinden müssen. Die Synthese von substituierten Isobenzofuranen wurde von WARRENER<sup>[269]</sup> durch *retro*-DIELS-ALDER-Reaktionen mit 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin **123** (BPT) und 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalinen **88** etabliert. Diese beiden Moleküle reagieren miteinander zu einem labilen Addukt, das bei Raumtemperatur wieder zu einem Pyridazin-Derivat **124** und dem gewünschten Isobenzofuran **80** zerfällt. Diese Reaktion ist bereits von HAMURA *et al.*<sup>[271]</sup> mit der Arin-Generierung durch Halogen-Metall-Austausch kombiniert worden (Schema 5-27).





Schema 5-27: Schrittweises Synthese-Konzept der Cycloaddukte durch eine kombinierte *retro*-DA/DA-Reaktions-Sequenz.

In dem gewählten Syntheseansatz sollte aufgrund der oben bereits genannten Vorteile die Fluorid-induzierte Desilylierung zur Arin-Darstellung verwendet werden. Zuerst mussten die genauen Reaktionsbedingungen für die Synthese des 5,6-Dibromisobenzofurans **127** bestimmt werden, ausgehend von den von HAMURA<sup>[272]</sup> verwendeten Konditionen. Um die Reaktion mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgen zu können, wurde diese in deuteriertem Chloroform durchgeführt (Abbildung 5-5).

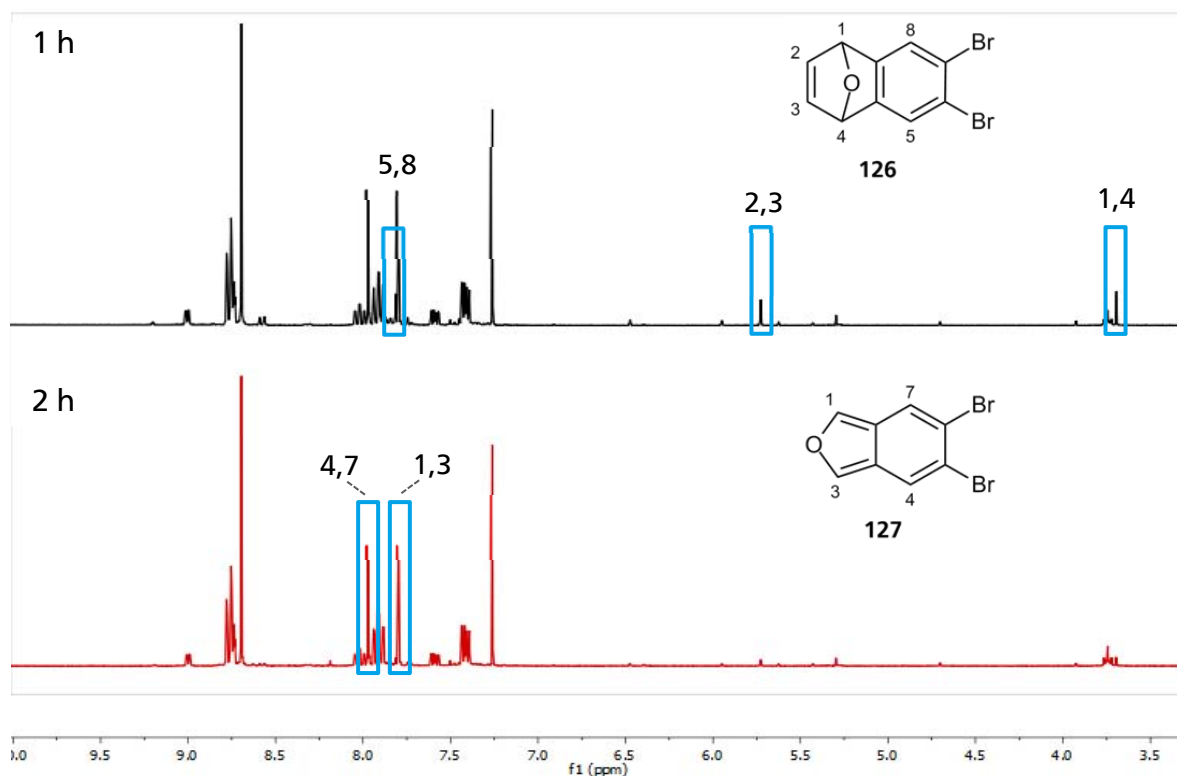
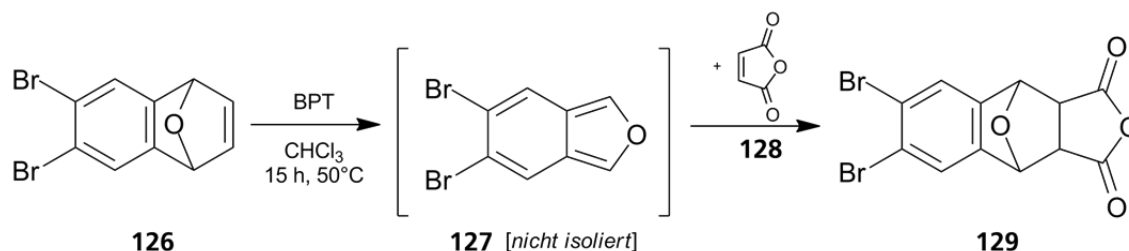


Abbildung 5-5: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) nach einer und zwei Stunden Reaktionszeit von 1,4-Dihydro-1,4-epoxy-naphthalin **126** mit BPT bei 50°C (Edukt- und Produkt-Signale jeweils markiert).



Nach einer Stunde Reaktionszeit war im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum immer noch Edukt vorhanden, welches aber nach einer weiteren Stunde ganz zum Produkt **127** umgesetzt war. Da das Isobenzofuran nach HAMURA<sup>[272]</sup> nur durch Säulenchromatographie unter Argon-Atmosphäre isoliert werden kann, erschien es vorteilhaft, die Arin- und Isobenzofuran-Generierung in einem Reaktionsansatz ohne die Isolierung der Zwischenprodukte durchzuführen. Um dies zu testen, wurde die Synthese des Dibromisobenzofurans **127** bei Anwesenheit des Modell-Dienophils **128** durchgeführt (Schema 5-28).



Schema 5-28: Reaktion von 5,6-Dibromisobenzofuran **127** mit Maleinsäureanhydrid **128**.

Zuerst wurde das 5,6-Dibrom-IBF **127** erfolgreich mit Maleinsäureanhydrid **128** bei 50°C in Chloroform-Lösung umgesetzt, wobei sowohl das *endo*- als auch das *exo*-Addukt **129** gebildet wurden (Abbildung 5-6).

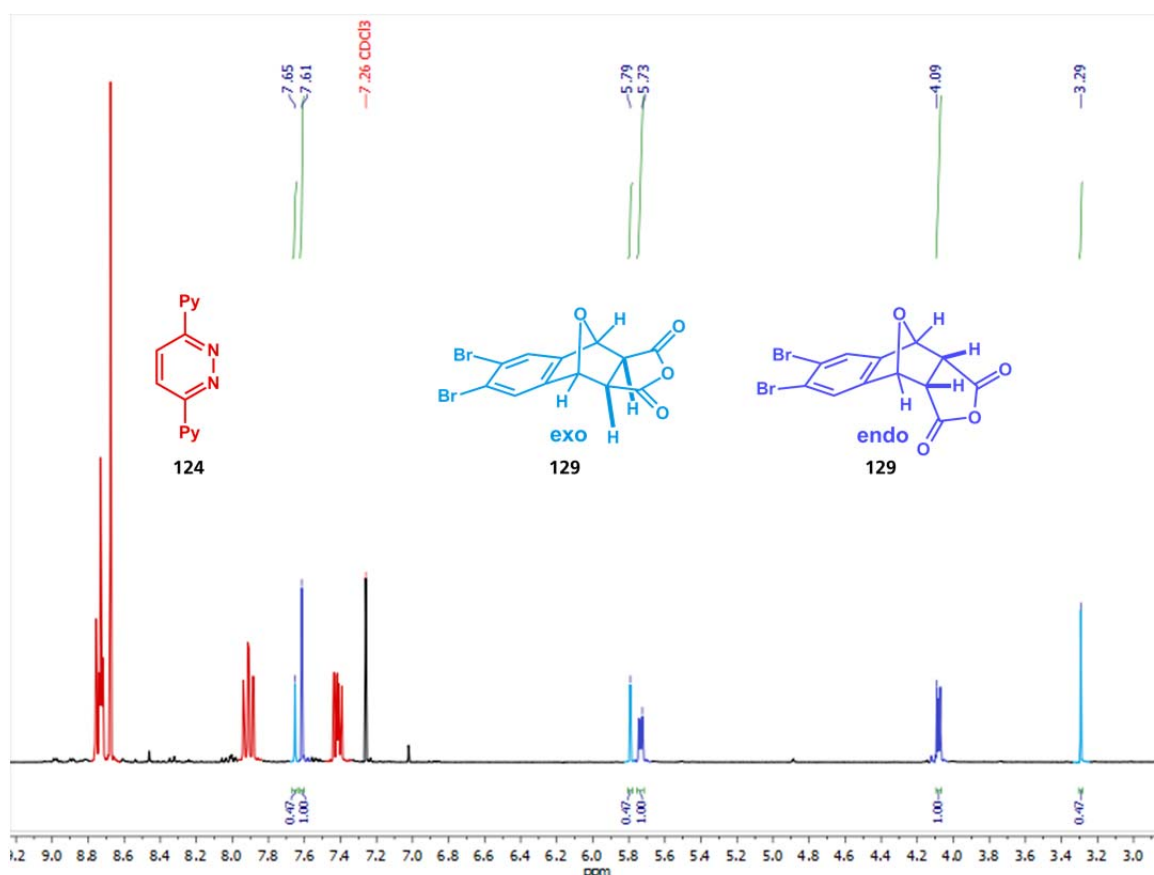
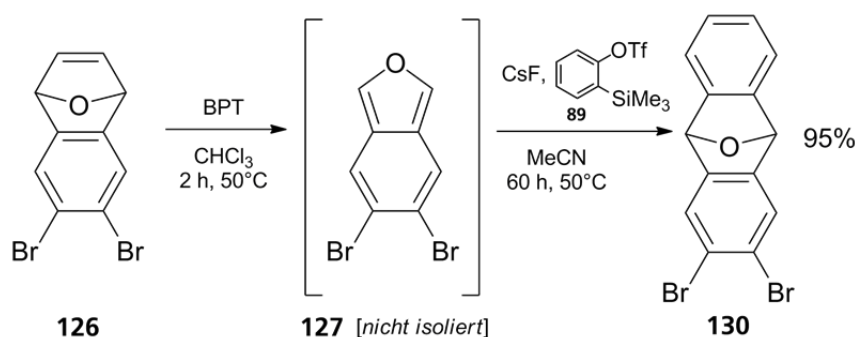


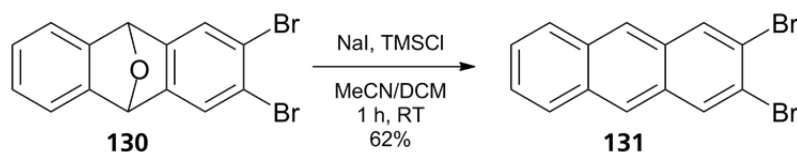
Abbildung 5-6:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Addukte **129** von 5,6-Dibrom-IBF und Maleinsäureanhydrid (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Wenn allerdings die Fluorid-induzierte Eliminierung von 2-(Trimethylsilyl)aryltriflaten betrachtet wird, fällt auf, dass Acetonitril (MeCN) das mit Abstand am häufigsten verwendete Lösungsmittel in der Literatur ist. Bei der Durchführung der IBF-Synthese in diesem Lösungsmittel tritt aber die Bildung von Nebenprodukten auf, wodurch diese Kombination nicht vereinbar erscheint. In Konsequenz musste also nach der IBF-Synthese das Lösungsmittel gewechselt werden, ohne dass die Reaktionsmischung mit Sauerstoff kontaminiert wurde. So konnte in dieser Arbeit das gewünschte Cycloaddukt 2,3-Dibrom-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen **130** in 95%iger Ausbeute hergestellt werden (Schema 5-29). Die Produktbildung konnte durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt werden.



Schema 5-29: Synthese von 2,3-Dibrom-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen **130**.

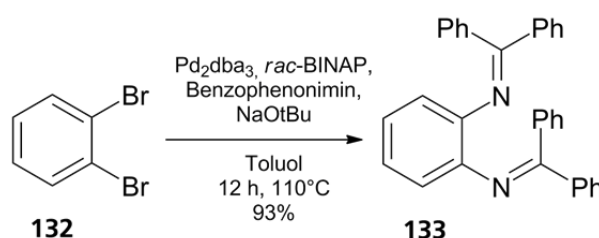
Die sehr gute Ausbeute übertraf die von HAMURA *et al.*<sup>[272]</sup> publizierte Ausbeute von 78% mittels der Synthese des Arins über einen Halogen-Metall-Austausch. Im nächsten Schritt der Synthese erfolgte die reduktive Desoxygenierung, um das lineare aromatische Acen zu erhalten. Für diese Reaktion sind bereits viele Verfahren unter der Verwendung von unterschiedlichen Reagenzien publiziert worden: Trifluoressigsäure,<sup>[273]</sup> Aluminiumtribromid/Cäsiumiodid,<sup>[274]</sup> Dieisennonacarbonyl,<sup>[275]</sup> Zink/Titantetrachlorid,<sup>[276]</sup> Perchlorsäure,<sup>[277]</sup> Lithiumaluminiumhydrid/Titantetrachlorid,<sup>[278]</sup> sowie Natriumiodid mit Trimethylsilylchlorid (TMSCl).<sup>[279]</sup> In dieser Arbeit führten die ersten Versuche mit Dieisennonacarbonyl sowie Zink/Titantetrachlorid nur zu Spuren von Produkt in der Rohmischung. Dahingegen ergab die Verwendung von Natriumiodid und Trimethylsilylchlorid das Produkt 2,3-Dibromanthracen **131** mit einer guten Ausbeute von 62% (Schema 5-30).



Schema 5-30: Synthese von 2,3-Dibromanthracen **131**.

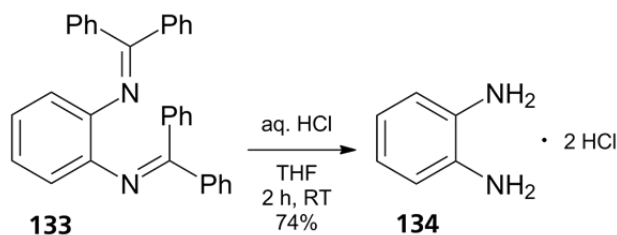
Die Charakterisierung des Produkts gestaltete sich aber schwierig, da es sich unter dem Einfluss von Licht und Sauerstoff zersetzte, eine Eigenschaft, für die Acene bekannt sind.<sup>[198]</sup> Trotz dessen gelang es, ein <sup>1</sup>H-NMR- und ein Massenspektrum aufzunehmen. Diese stimmten mit den aus der Literatur bekannten Daten<sup>[277]</sup> überein. Außerdem konnte auch ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erhalten werden, welches bisher noch nicht publiziert worden ist.

Da das 2,3-Dibromanthracen **131** sich als instabil erwies, konnte es nicht zur Synthese von 2,3-Diaminoanthracen **64** mittels BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung verwendet werden. Dazu sollte daher die stabilere Epoxyanthracen-Vorstufe **130** verwendet werden. Unter den verschiedenen Aminierungsreagenzien hat sich Benzophenonimin hervor getan, weil es gegenüber Basen und schwachen Säuren stabil ist und unter einer Vielzahl von Bedingungen abgespalten werden kann.<sup>[257]</sup> Allerdings gelang bis jetzt die Aminierung von *ortho*-substituierten Edukten<sup>[280-282]</sup> nur durch den Einsatz eines Überschusses Benzophenonimin.<sup>[283]</sup> Zum Testen der Reaktionsbedingungen wurde zuerst 1,2-Dibrombenzol **132** mit Natrium-*tert*-butanolat (NaOtBu), *rac*-2,2'-bis(Diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) und *tris*(Benzylidenaceton)-dipalladium(0) (Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>) in der Aminierungsreaktion verwendet (Schema 5-31).



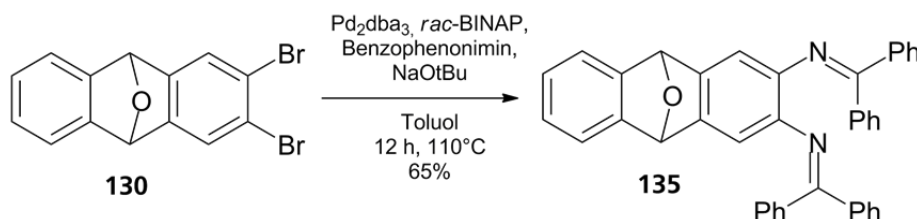
Schema 5-31: Synthese von *N,N*-bis(Diphenylmethylen)benzol-1,2-diamin **133**.

Hierbei erwies sich der äquimolare Einsatz von Benzophenonimin in Kombination mit 2,6 Äquivalenten Natrium-*tert*-Butanolat als die beste Variante. Auf diese Art konnte das Produkt **133** in 93%iger Ausbeute erhalten werden. Im nächsten Schritt sollte die saure Hydrolyse des *N,N*-bis(Diphenylmethylen)benzol-1,2-diamin durch 2 M Salzsäure nach der Literatur<sup>[281-282]</sup> erreicht werden (Schema 5-32).



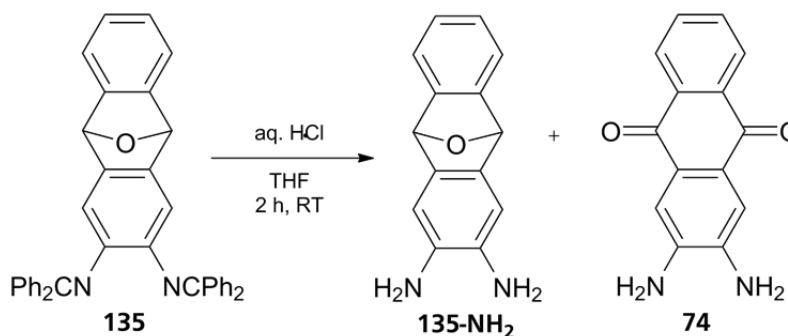
Schema 5-32: Synthese von 1,2-Diaminobenzoldihydrochlorid **134**.

Auch diese Reaktion gelang mit guten Ausbeuten, sodass diese Synthesestrategie auf 2,3-Dibrom-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen **130** als Edukt übertragen werden konnte. Mit den erprobten Reaktionsbedingungen und nach Säulenchromatographie konnte das Produkt **135** mit 65%iger Ausbeute erhalten werden, was  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-, IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch bewiesen werden konnte (Schema 5-33).



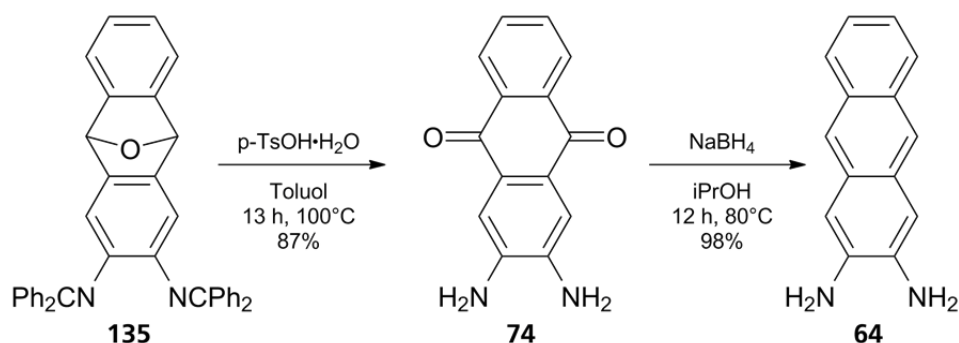
Schema 5-33: Synthese von *N,N*-bis(Diphenylmethylen)-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen-2,3-diamin **135**.

Nach der Übertragung der Hydrolyse-Reaktionsbedingungen auf das Epoxyanthracen **135** konnte hingegen kein einheitliches Produkt erhalten werden, sondern eine Mischung des Produkts 2,3-Diamino-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen **135-NH<sub>2</sub>** mit 2,3-Diaminoanthrachinon **74** und anderen, nicht identifizierten Nebenprodukten (Schema 5-34).



Schema 5-34: Versuch der Hydrolyse des *N,N*-bis(Diphenylmethylen) 9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen-2,3-diamins **135**.

Da also eine starke Säure mit dem Epoxid reagierte,<sup>[284]</sup> wurden verschiedene schwache Säuren zur Hydrolyse eingesetzt: Pyridinium-*p*-toluolsulfonat,<sup>[285]</sup> AcOH/Ac<sub>2</sub>O<sup>[286]</sup> und Zitronensäure<sup>[287]</sup> ergaben allerdings alle eine nicht trennbare Mischung verschiedener Produkte. Die Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäure<sup>[288]</sup> resultierte hingegen in der Bildung von 2,3-Diaminoanthrachinon **74** in 87%iger Ausbeute. Diese Verbindung konnte durch die in dieser Arbeit bereits etablierte Reduktion mit Natriumborhydrid leicht in das 2,3-Diaminoanthracen **64** überführt werden (Schema 5-35).

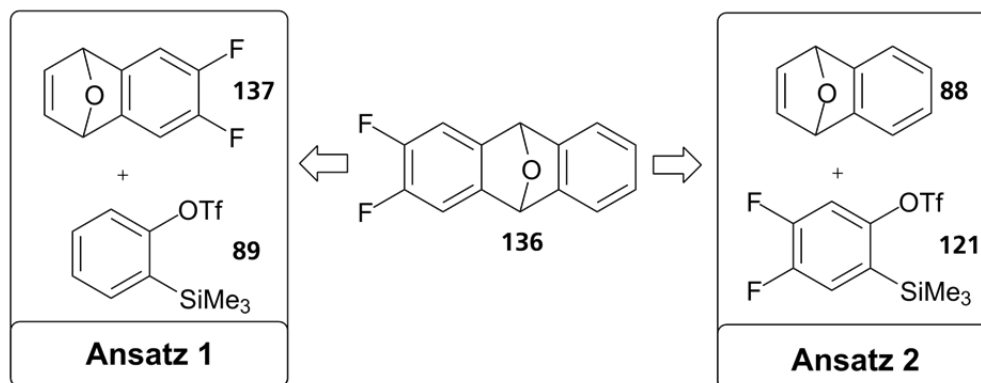


Schema 5-35: Synthese von 2,3-Diaminoanthracen **64** über 2,3-Diaminoanthrachinon **74**.

Somit konnte 2,3-Diaminoanthracen erfolgreich über eine Reaktionssequenz mit DIELS-ALDER-Reaktionen synthetisiert werden, mit einer guten Ausbeute von 53% über vier Stufen. Der Synthesepfad ausgehend von 2-Aminoanthrachinon hingegen ergab das Produkt **64** nur in 22%iger Ausbeute über fünf Stufen. Dementsprechend wurde durch die Etablierung einer effizienten, praktikablen Synthese des 2,3-Diaminoanthracens eines der Ziele dieser Arbeit erreicht.

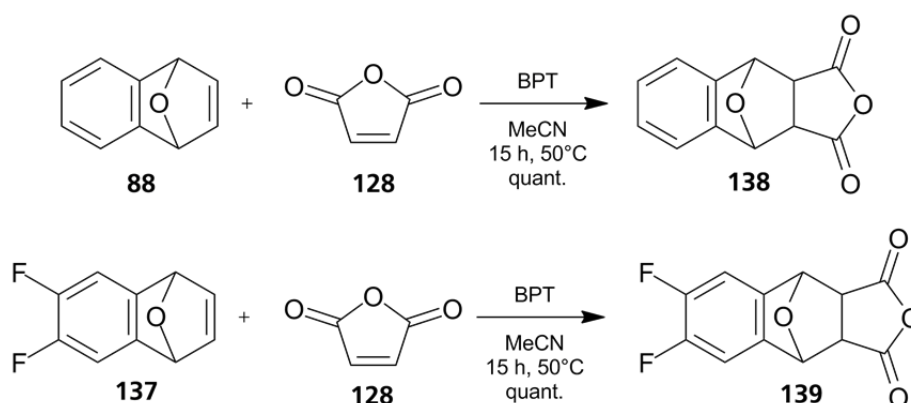
### 5.3.5. Weitere Acen-Synthesen über DIELS-ALDER-Reaktionen

Um die Anwendungsbreite der so etablierten Reaktionssequenz mittels DIELS-ALDER-Reaktionen zu überprüfen, sollte diese im Folgenden zur Synthese von 2,3-Difluoranthracen **140** und 2,3-Dibromtetracen **143** verwendet und somit der Zugang zu verschiedenen Acenen ermöglicht werden. Bei der Synthese von 2,3-Difluoranthracen können zwei verschiedene Ansätze angewendet werden: Im ersten Ansatz wurde das Epoxyanthracen **136** durch Reaktion des fluorierten Epoxynaphthalins **137** mit dem unsubstituierten Arin-Precursor **89** gebildet. Im zweiten erfolgte dies durch den fluorierten Arin-Precursor **121** (Schema 5-36).



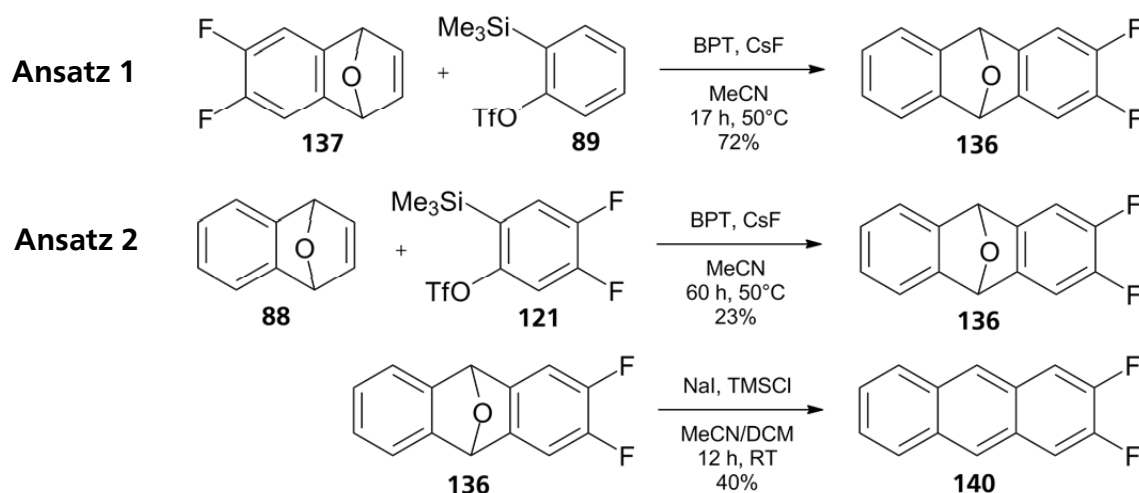
Schema 5-36: Zwei verschiedene Reaktionsansätze zur Synthese von 2,3-Difluor-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen **136**.

Der fluorierte Arin-Precursor 4,5-Difluor-2-(trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat **121** konnte, wie bereits erwähnt, nach der Literatur<sup>[265]</sup> in 65%iger Ausbeute synthetisiert werden. Um auch hier die Reaktionsbedingungen für die Isobenzofuran-Bildung zu testen, wurden die beiden Epoxynaphthaline **88** und **137** mit BPT und Maleinsäureanhydrid **128** als Dienophil in Chloroform-Lösung erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt, doch es konnte keine Addukt-Bildung festgestellt werden. In einem zweiten Versuch wurde Acetonitril als Lösungsmittel verwendet, wobei die Produktbildung quantitativ erfolgte (Schema 5-37).



Schema 5-37: Reaktion von Epoxynaphthalin **88** und seines 6,7-Difluorderivats **137** mit Maleinsäureanhydrid.

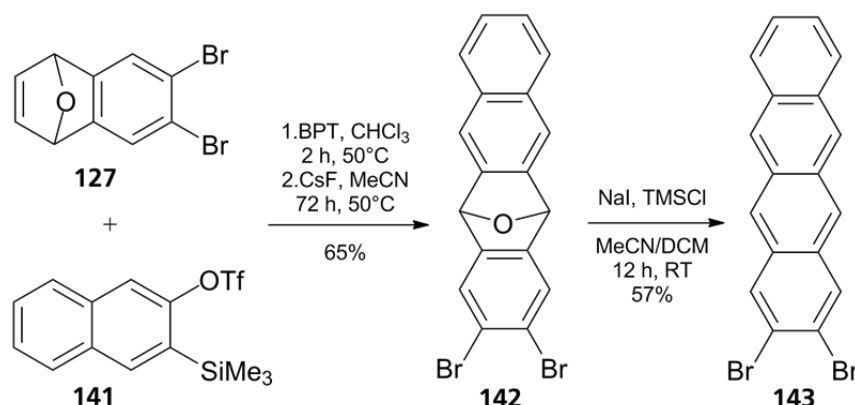
Als Konsequenz konnte der Lösungsmittelwechsel bei der folgenden DIELS-ALDER-Reaktion ausgelassen werden. Die 2-(Trimethylsilyl)aryltriflate und Cäsiumfluorid wurden zu Beginn der Reaktion der Mischung zugefügt. Auf diese Art und Weise konnte das Literatur-unbekannte 2,3-Difluor-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen **136** nach Ansatz 1 in 72%iger und nach Ansatz 2 in 23%iger Ausbeute erhalten werden (Schema 5-38).



Schema 5-38: Synthese des 2,3-Difluorepoxyanthracens **136** nach Ansatz 1 und 2 und von 2,3-Difluoranthracen **140**.

Hierbei wurde festgestellt, dass die Verwendung des fluorierten Diens **137** vorteilhafter ist. Das resultierende Difluorepoxyanthracen **136** konnte durch den Einsatz von NaI und TMSCl mit 40%iger Ausbeute in das voll aromatische Anthracen **140** überführt werden. Das Produkt **140** erwies sich ebenfalls als instabil gegenüber dem Einfluss von Licht und Sauerstoff. Es konnte trotzdem ein  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR-, IR- und Massenspektrum erhalten werden, wodurch diese Verbindung erstmals umfänglich charakterisiert wurde. Im Vergleich zu der Synthese des 2,3-Difluoranthracens nach SIECKMANN<sup>[289]</sup> konnte das Produkt durch die hier etablierte Vorschrift ohne die Verwendung von toxischen Reagenzien erhalten werden.

Ein weiteres lineares Acen konnte ebenfalls über die in dieser Arbeit etablierte Synthesestrategie hergestellt werden: 2,3-Dibromtetracen **143**. Das bisher nur einmal in der Literatur<sup>[290]</sup> beschriebene Molekül konnte durch DIELS-ALDER-Reaktion von 3-(Trimethylsilyl)-naphthalin-2-yltrifluormethansulfonat **141** und 6,7-Dibrom-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin **127** sowie anschließende reduktive Desoxygenierung hergestellt werden (Schema 5-39).

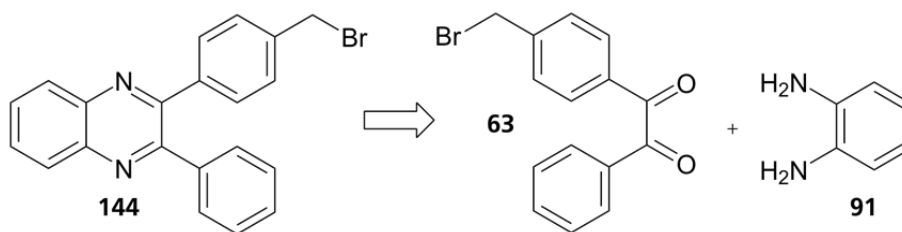


Schema 5-39: Synthese von 2,3-Dibromtetracen **143** über zwei Stufen.

Die Ausbeute der DIELS-ALDER-Reaktion betrug 65%. Von dem Produkt **142** konnte ein  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-, IR- und Massenspektrum erhalten werden. Die nachfolgende Reaktion verlief mit einer Ausbeute von 57%, wobei das Produkt **143** sich als in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich erwies, sodass nur ein IR- und ein Massenspektrum erhalten werden konnte.

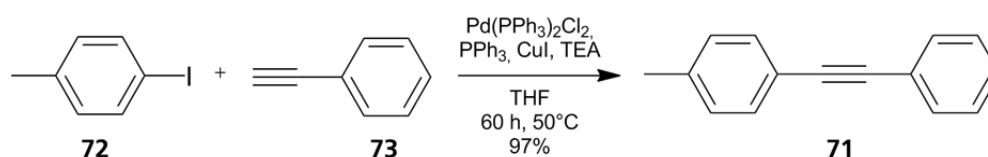
#### 5.4. Darstellung des Chinoxalin-Monomers & Copolymerisation mit Styrol

Da sich die 2,3-substituierten Anthracene als instabil gegenüber Licht und Sauerstoff erwiesen hatten, sollte die Monomersynthese und Polymerisation mit dem stabilen Chinoxalinderivat **144** getestet werden. Dieses wurde aus der sauer katalysierten Kondensation von 1,2-Diaminobenzol **91** und dem Diketon **63** erhalten (Schema 5-40).



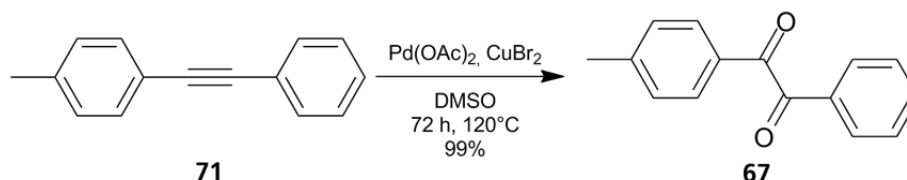
Schema 5-40: Retrosynthese von 2-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-3-phenylchinoxalin **144**.

Das dafür benötigte, asymmetrisch funktionalisierte Diketon **63** konnte über drei Stufen ausgehend von 4-Iodtoluol **72** und Phenylacetylen **73** hergestellt werden. Diese wurden mittels einer SONOGASHIRA-Kupplung nach ELIE<sup>[232]</sup> zum Ethin **71** umgesetzt (Schema 5-41).



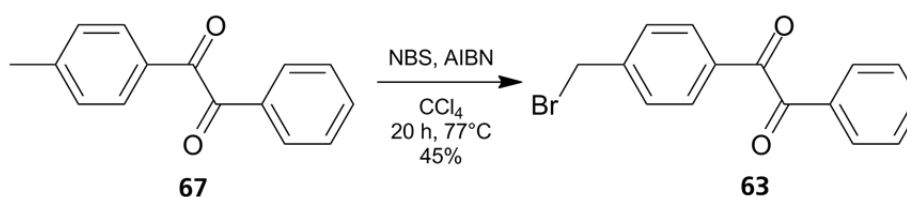
Schema 5-41: Synthese von 1-Methyl-4-(phenylethynyl)benzol **71**.

Hierbei konnte das Produkt **71** in 95%iger Ausbeute erhalten werden. Dieses wurde in der nächsten Reaktion nach GAO<sup>[291]</sup> mit Palladium(II)-acetat und Kupfer(II)-bromid in DMSO selektiv zum 1,2-Diketon oxidiert. Das Produkt **67** konnte so annähernd quantitativ synthetisiert werden (Schema 5-42).



Schema 5-42: Synthese von 1-Phenyl-2-(*p*-tolyl)ethan-1,2-dion **67**.

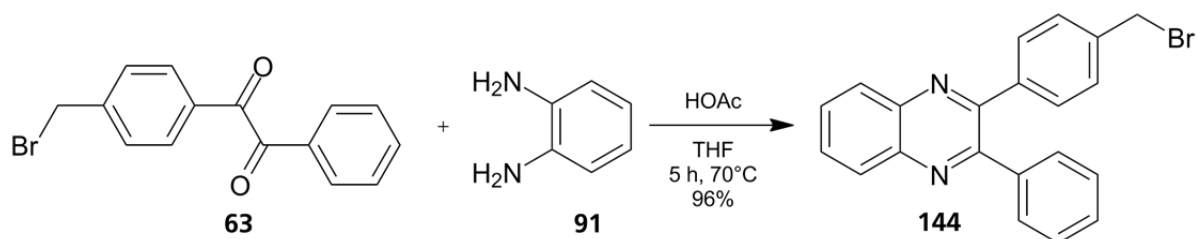
Der letzte Schritt der Reaktionssequenz umfasste die radikalische Bromierung der Methyl-Gruppe, welche mittels NBS und AIBN durchgeführt wurde. Dabei musste der Verlauf der Reaktion genau mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden, damit die Reaktion sofort abgebrochen werden konnte, sobald die Bildung von zweifach bromiertem Nebenprodukt begann. Anschließend konnte das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt werden, sodass das Produkt **63** in 45%iger Ausbeute erhalten wurde (Schema 5-43). Dabei konnten in unterschiedlichen Ansätzen 13-63% des eingesetzten Edukts isoliert werden.



Schema 5-43: Synthese von 1-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-dion.

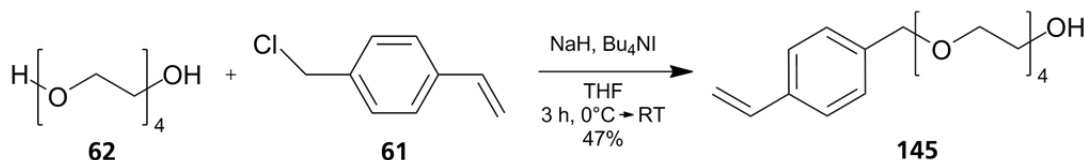


Anschließend wurde das Diketon **63** mit 1,2-Diaminobenzol **91** mit einer Ausbeute von 96% zum Chinoxalin **144** umgesetzt. Die Reaktion verlief sauer katalysiert ab (Schema 5-44).



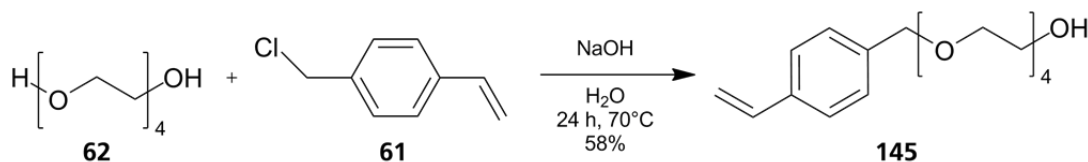
Schema 5-44: Synthese von 2-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-3-phenylchinoxalin.

Das Produkt wurde umfassend durch die Aufnahme von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-, UV/Vis- und Massenspektren charakterisiert. Zur Monomersynthese sollte das Brommethyl-funktionalisierte Chinoxalin als nächstes mit dem Linker **145** durch eine WILLIAMSONSCHE Ethersynthese verknüpft werden. Dieser Styrolether **145** wurde zuerst durch Deprotonierung von Tetraethylenglykol **62** mit Natriumhydrid in THF hergestellt (Schema 5-45).



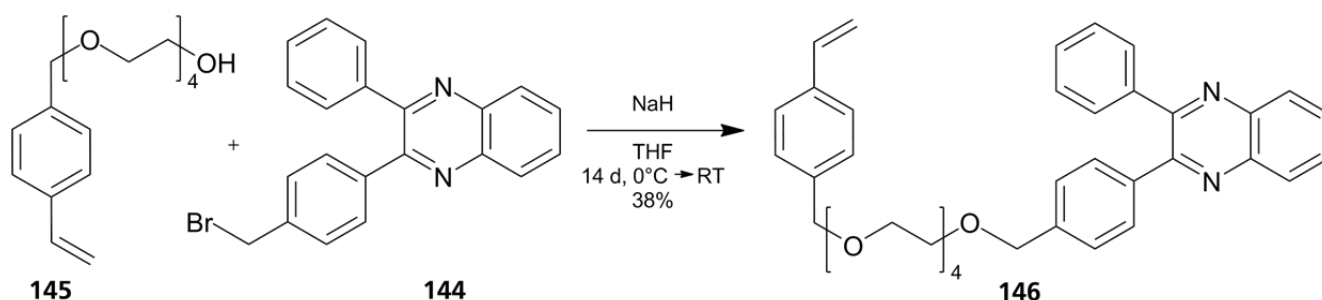
Schema 5-45: Synthese von 1-(4'-Vinylphenyl)-2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ol mit NaH **145**.

Diese Art der Reaktionsführung nach PROVELENGHIU<sup>[292]</sup> erwies sich im Rahmen dieser Arbeit jedoch als schlecht reproduzierbar, da stets noch ein großer Anteil des zweifach substituierten Nebenprodukts gebildet wurde, welches nur sehr schwierig durch Säulenchromatographie abtrennbar war. In Folge dessen wurde die Synthese des Styrol-Tetraethylenglykol-Ethers **145** nach PREGNOLATO<sup>[293]</sup> durchgeführt, wobei 4-Chlormethylstyrol **61** mit je einem Äquivalent Natriumhydroxid und Wasser und einem großen Überschuss Tetraethylenglykol erhitzt wird (Schema 5-46).



Schema 5-46: Synthese von 1-(4'-Vinylphenyl)-2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ol **145** mit NaOH und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dieser Syntheseansatz ergab das Produkt in 58%iger Ausbeute ohne die Bildung des Nebenprodukts und die Notwendigkeit der aufwendigen chromatographischen Aufreinigung. Somit konnte der Linker in der folgenden Reaktion mit dem Chinoxalin-Derivat **144** durch eine WILLIAMSONSCHE Ethersynthese mit Natriumhydrid verbunden werden (Schema 5-47).



Schema 5-47: Synthese von 2-Phenyl-3-(*p*-(15'-(*p*-vinylphenyl)-2',5',8',11',14'-pentaioxapentadecyl)-phenyl)chinoxalin **146**.

Das Monomer **146** war allerdings noch mit 20% freiem Linker verunreinigt, der nicht durch Säulenchromatographie abgetrennt werden konnte. Das Linker/Monomer-Gemisch wurde in 38%iger Ausbeute erhalten und mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Um das erhaltene Monomer **146** dennoch erstmalig umfassender zu charakterisieren, erfolgte die Bestimmung der Grenzorbitallagen durch Cyclovoltammetrie und UV/Vis-Spektroskopie: Durch Cyclovoltammetrie (CV) wurde die gegen Ferrocen korrigierte Onset-Spannung der Reduktion  $E_{\text{onset,red}}$  zu -1,617 V bestimmt. Diese stimmte sehr gut mit dem von BARQAWI und ATFAH berichteten Wert von -1,64 V für 2,3-Diphenylchinoxalin überein.<sup>[294]</sup> Über  $E_{\text{onset,red}}$  kann die energetische Lage des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO)  $E_{\text{LUMO}}$  berechnet werden.

$$E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{onset,red}} + 4,4 \text{ eV}) = -2,73 \text{ eV} \quad (4-1)$$

Das UV/Vis-Spektrum ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur<sup>[295]</sup> berichteten Spektrum von 2,3-Diphenylchinoxalin. Aus der Absorptionskante  $\lambda_{\text{max,onset}}$  wird die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital über die EINSTEIN-BOHR-Gleichung mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  berechnet. Diese Energiedifferenz beschreibt den Abstand der HOMO-LUMO-Lagen und ist ein wichtiger Kennfaktor für organische Halbleiter-Materialien.

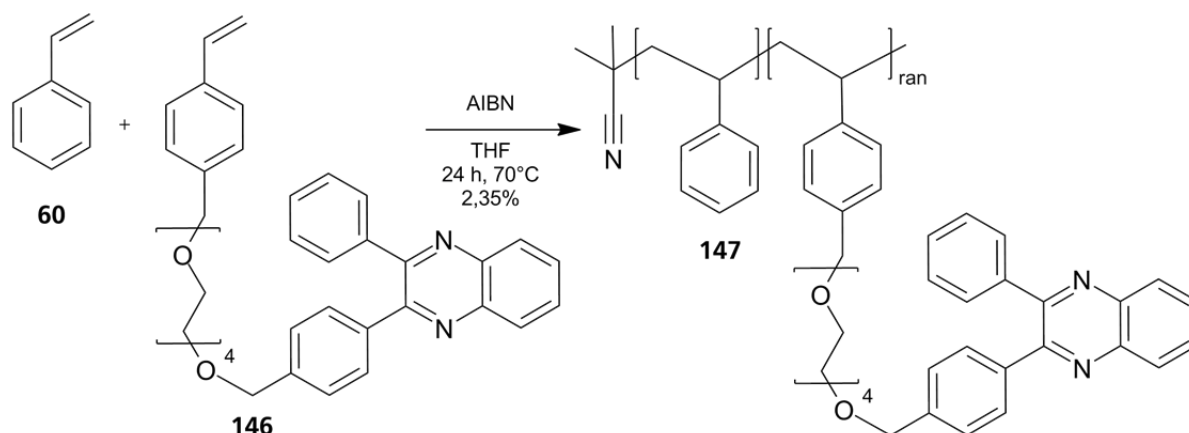
$$\Delta E = h \cdot c / \lambda_{\text{max,onset}} = 3,17 \text{ eV} \quad (4-2)$$

Durch Subtraktion von  $\Delta E$  von  $E_{\text{LUMO}}$  kann anschließend die energetische Lage des HOMOs  $E_{\text{HOMO}}$  berechnet werden.

$$E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - \Delta E = -5,90 \text{ eV} \quad (4-3)$$

Im Folgenden sollte eine Copolymerisation des Monomers mit Styrol durchgeführt werden. Die zusätzlichen Styrol-Einheiten des Copolymers vergrößern im Vergleich mit einem Homopolymer den Abstand zwischen den funktionellen Einheiten. Die Überlegung war, dass so die vorteilhafte Anordnung benachbarter Chinoxalin-Monomere ermöglicht werden kann.

Aus diesem Grund wurde das Monomer **146** in einer freien radikalischen Polymerisation mit Styrol **60** umgesetzt (Schema 5-48). Dabei wurde Styrol im 50-fachen Überschuss eingesetzt und eine Gesamtmonomerkonzentration von 0,22 mol/L eingestellt.



Schema 5-48: Copolymerisation des *p*-Chinoxalinmonomers mit Styrol.

Die Ausbeute an Polymer **147** betrug allerdings überraschenderweise lediglich 2%. Vermutlich war dies auf die Verunreinigung des Monomers zurück zu führen. Der Anteil der Chinoxalin-Einheiten im so erhaltenen Polymer wurde durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie auf 4,7% bestimmt (Abbildung 5-7). Es scheint also, als würde das funktionalisierte Monomer bevorzugt in die wachsenden Ketten eingebaut werden. Allerdings darf in diesem Kontext nicht die begrenzte Messgenauigkeit der Methode vergessen werden.

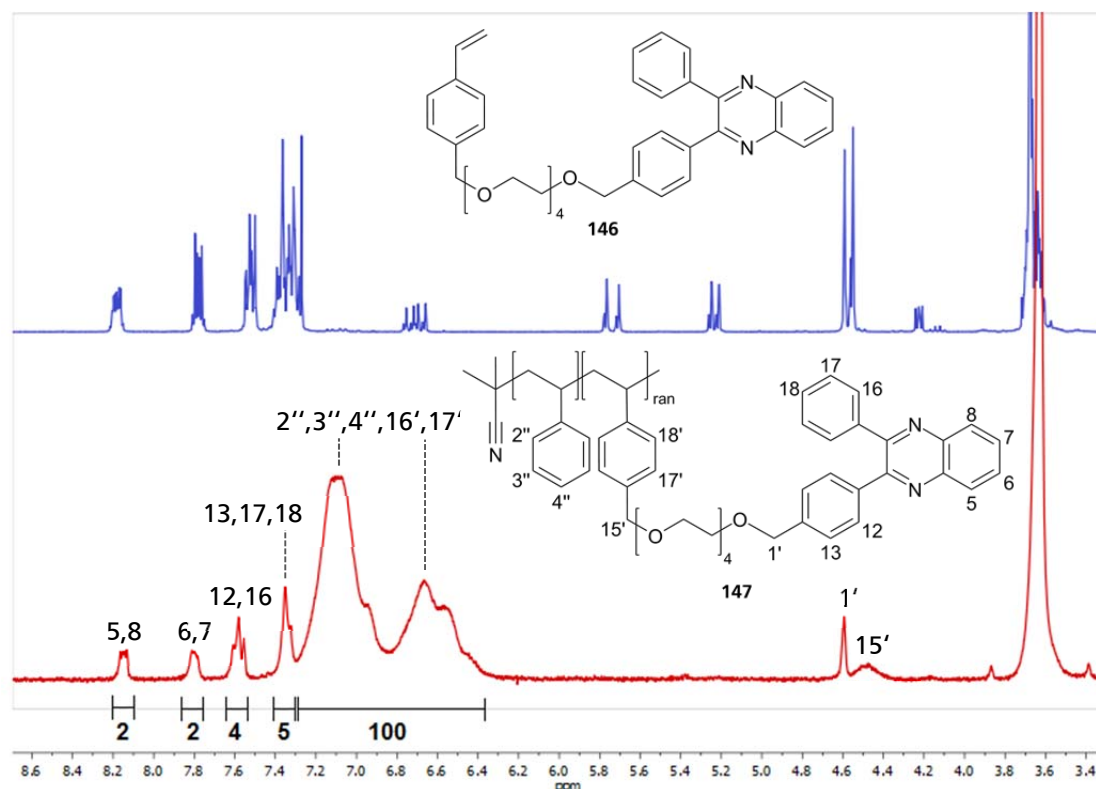


Abbildung 5-7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des *p*-Chinoxalin-Monomers **146** und -Polymers **147** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Durch Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $\overline{M}_n$  des Polymers von 3650 g/mol bestimmt, was einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 28 Wiederholungseinheiten entspricht. Außerdem wurde eine dynamische Differenzkalorimetriemessung (DSC) durchgeführt, die eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von 72°C ergab. Diese liegt deutlich unter der  $T_g$  von Polystyrol von 100°C,<sup>[296]</sup> was auf den Einfluss der kurzen Kettenlängen und der flexiblen Polyoxyethylenketten im Chinoxalin-Monomer zurück zu führen ist.<sup>[66]</sup> Über UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie wurden ebenfalls die HOMO/LUMO-Lagen des Polymers bestimmt:

$$E_{LUMO} = -2,78 \text{ eV} \quad E_{HOMO} = -5,97 \text{ eV} \quad \Delta E = 3,19 \text{ eV} \quad (4-4)$$

Die energetischen Lagen der Grenzorbitale unterscheiden sich in Übereinstimmung mit den Erwartungen nur im äußerst geringen Maße von denen des Monomers und sind damit im Rahmen der experimentellen Genauigkeit identisch (Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Vergleich der HOMO-LUMO-Lagen des Monomers und Copolymers.

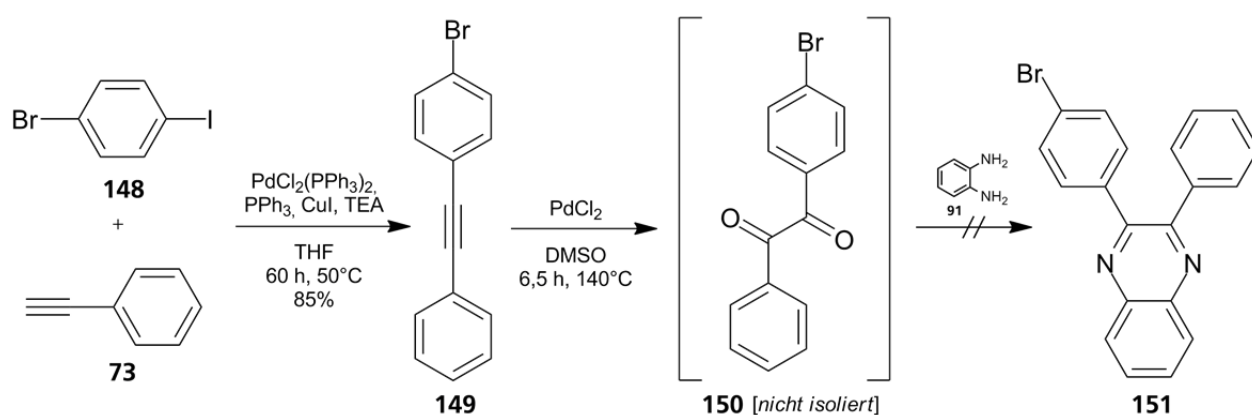
	$E_{LUMO}$ [eV]	$E_{HOMO}$ [eV]	$\Delta E$ [eV]
<b>Monomer</b>	-2,73	-5,90	3,17
<b>Copolymer</b>	-2,78	-5,97	3,19

Diese Übereinstimmung ist eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz des neuen polymeren Materials als Halbleiter, da die elektronischen Eigenschaften des *N*-Heteroacen-Grundkörpers nicht durch die Anbindung an den Linker und das Polymer verändert oder beeinträchtigt werden dürfen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch die in dieser Arbeit entwickelte Synthesesequenz erstmals das Literatur-unbekannte Chinoxalin-Copolymer **147** hergestellt und charakterisiert werden konnte. Allerdings gelang es beim letzten Reaktionsschritt zum Chinoxalin-Monomer **146** nicht, den Styrol-Tetraethylenglykol-Ether **145** durch Säulenchromatographie abzutrennen, obwohl diese unter Variation der Zusammensetzung des Laufmittelgemischs wiederholt durchgeführt wurde. Infolgedessen musste die Synthese des Polymers neu gestaltet werden, um die Separation von Edukten und Nebenprodukten vom entsprechenden Produkt zu ermöglichen.

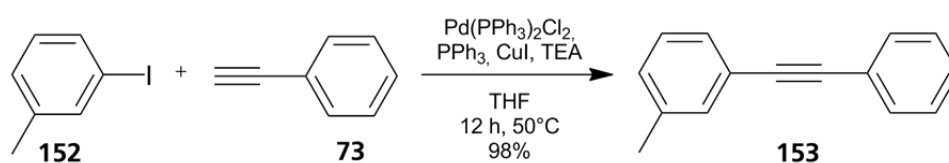
#### 5.4.1. Alternative Anbindungsformen des Linker-Segments

Ein großes Problem des im vorherigen Abschnitt vorgestellten Syntheseansatzes war sowohl die geringe Ausbeute bei der WILLIAMSONSCHEN Ethersynthese zwischen dem Chinoxalinderivat **144** und dem Linker **145** als auch die schwierige Abtrennung des Überschuss an Linker vom Produkt. Zur Umgehung dieser Problematik sollte ein direkt am Benzolkern bromiertes Chinoxalinderivat **151** synthetisiert werden, um dann den entsprechend modifizierten Linker mittels C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-Kupplung direkt am Phenyl-Substituent anzubringen. Dazu wurde zuerst das Alkin **149** synthetisiert, welches im Folgeschritt in Anlehnung an eine Vorschrift von ABO zum Diketon **150** zu oxidieren war (Schema 5-49).<sup>[231]</sup>



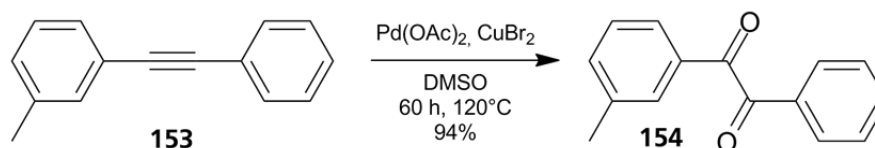
Schema 5-49: Geplante Synthesesequenz zur Darstellung von 2-(p-Bromphenyl)-3-phenylchinoxalin **151**.

Hier konnte das 1-Brom-4-(Phenylethynyl)benzol **149** in 85%iger Ausbeute durch SONOGASHIRA-Kupplung erhalten werden. Das Produkt der folgenden Reaktion erwies sich aber als sehr instabil und musste unter Lichtausschluss bei 7°C in Lösung gelagert werden. Deshalb konnte das Produkt **150** nicht erfolgreich isoliert und keine Ausbeute bestimmt werden. Allerdings gelang die Charakterisierung durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie. Dieses Diketon wurde im nächsten Schritt mit 1,2-Diaminobenzol **91** unter saurer Katalyse umgesetzt. Hier konnte aber kein Produkt erhalten werden. Deshalb wurde als nächstes wieder auf die Verknüpfung der Bausteine durch eine Ethersynthese an der Brombenzyl-Funktion zurückgegriffen. Bei der Substitution in *para*-Stellung besteht die Möglichkeit, dass im Reaktionsmechanismus durchlaufene, geladene Zwischenstufen nicht lokalisiert an der reaktiven Brommethyl-Gruppe vorliegen, sondern über Teile des Moleküls delokalisiert. Dies würde die Reaktionsgeschwindigkeit extrem herabsetzen und könnte eine Erklärung für die schlechte Ausbeute sein. Um diese zu verbessern, wurde das Chinoxalinderivat **157** mit der Brommethylgruppe in *meta*-Stellung synthetisiert. Das für dessen Synthese benötigte Diketon **155** wurde ausgehend von Phenylacetylen und *m*-Iodtoluol hergestellt (Schema 5-50).



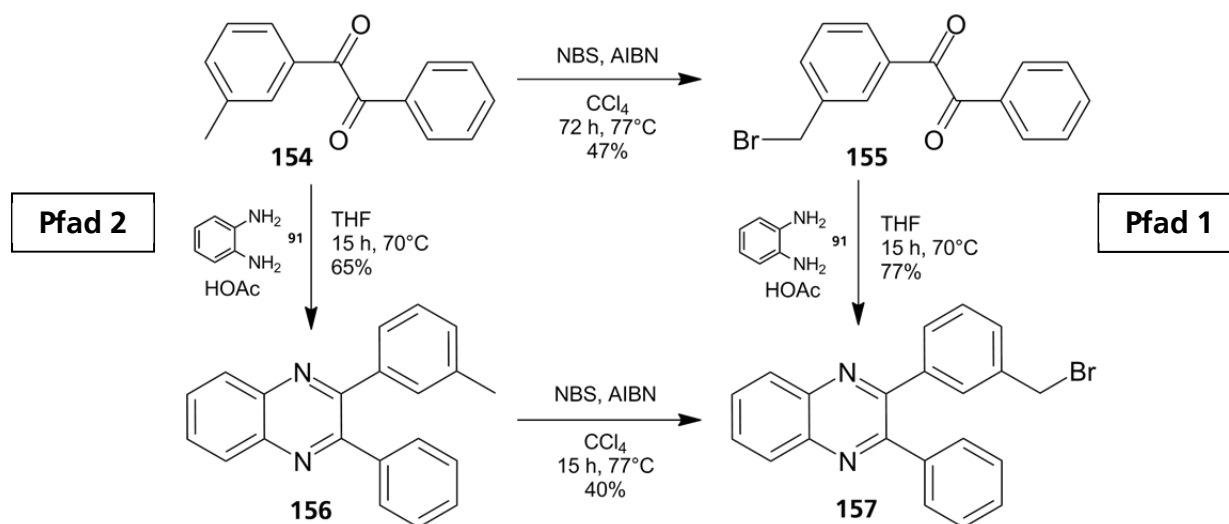
Schema 5-50: Synthese von 1-Methyl-3-(phenylethynyl)benzol **153**.

Das Produkt **153** wurde nach Rekristallisation aus Hexan in 98%iger Ausbeute erhalten und wie alle folgenden Verbindungen dieses Synthesewegs mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Im nächsten Schritt erfolgte die Oxidation der Dreifachbindung mit Palladium(II)-acetat und Kupfer(II)-bromid (Schema 5-51).



Schema 5-51: Synthese von 1-Phenyl-2-(*m*-tolyl)ethan-1,2-dion **154**.

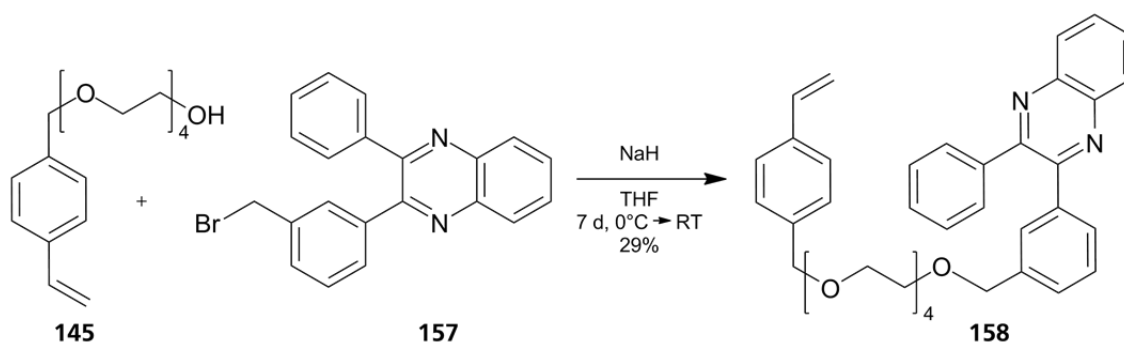
Bei dieser Reaktion konnte das Produkt **154** in 94%iger Ausbeute isoliert werden. In den nächsten beiden Schritten sollten die Bromierung der Methyl-Gruppe und die Cyclisierung mit 1,2-Diaminobenzol erfolgen. Dabei kann die Reihenfolge der beiden Reaktionen frei gewählt werden. Hierdurch entstehen zwei verschiedene Reaktionspfade mit unterschiedlichen Ausbeuten und Reinheitsgraden der erhaltenen Produkte (Schema 5-52).



Schema 5-52: Zwei Synthesewege zu 2-(*m*-(Bromomethyl)phenyl)-3-phenylchinoxalin **157**.

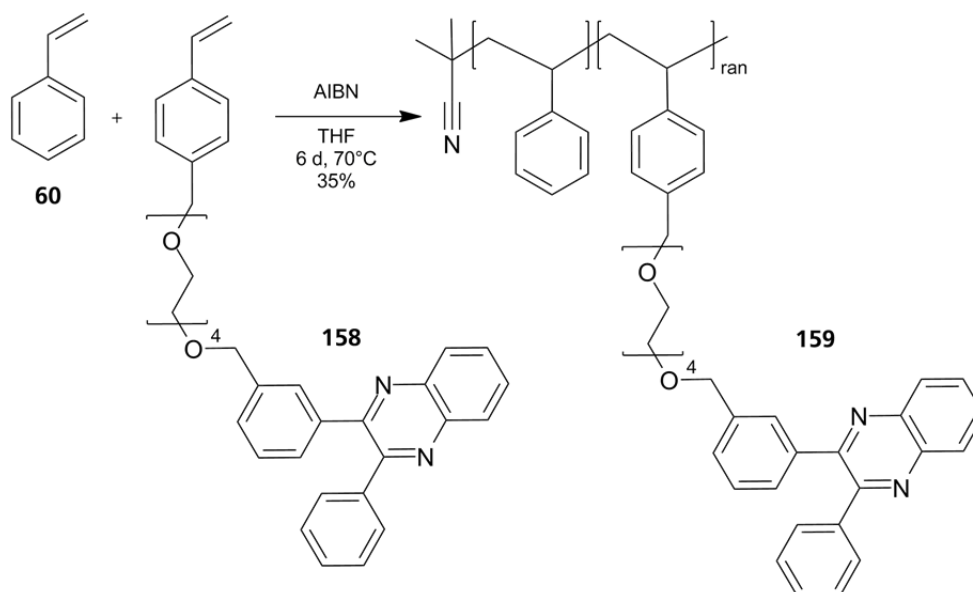
Nach Pfad 1 erfolgte zuerst die Bromierung, sodass das Diketon **155** nach Säulenchromatographie in 47%iger Ausbeute erhalten werden konnte, wobei noch 12% des zweifach bromierten Nebenprodukts enthalten waren. Nach der Kondensation mit 1,2-Diaminobenzol in 77%iger Ausbeute und anschließender chromatographischer Reinigung konnte dieser Anteil auf 6% verringert werden. Die Gesamtausbeute dieses Synthesewegs 1 betrug 36% über zwei

Stufen. Bei dem zweiten Syntheseweg wurde zuerst die Kondensation zum Chinoxalin **156** durchgeführt (65% Ausbeute) und dann die radikalische Bromierung (40%). Nach der letzten Stufe wurde das Produkt ebenfalls chromatographisch aufgearbeitet, sodass danach 10% des zweifach bromierten Nebenprodukts enthalten waren. Die Gesamtausbeute über zwei Stufen belief sich auf 26%, war also deutlich geringer als die des ersten Wegs und enthielt auch 4% mehr Verunreinigung. Damit war es vorzuziehen, nach Pfad 1 erst die Bromierung durchzuführen und dann die Kondensation. Im Folgenden wurde in einer WILLIAMSONSCHEN Ethersynthese das *m*-Brommethylchinoxalin **157** mit Linker **145** umgesetzt. Dabei wurde Natriumhydrid zur Alkohol-Deprotonierung verwendet (Schema 5-53).



Schema 5-53: Synthese von 2-Phenyl-3-(*m*-(15'-(*p*-vinylphenyl)-2',5',8',11',14'-pentaioxapentadecyl)phenyl)chinoxalin **158**.

Hier konnte das *m*-Chinoxalinmonomer **158** nur in 29%iger Ausbeute erhalten werden. Damit wurde deutlich, dass durch die Änderung des Substitutionsmusters der Brombenzyl-Komponente keine Verbesserung der Reaktionsausbeute erzielt werden konnte. Es gelang aber durch Optimierung der Säulenchromatographie, den Überschuss des Ethers **145** abzutrennen, sodass das Monomer **158** in hoher Reinheit erhalten werden konnte. Danach wurde dieses in einer freien radikalischen Polymerisation mit Styrol umgesetzt (Schema 5-54).



Schema 5-54: Copolymerisation des *m*-Chinoxalinmonomers **158** mit Styrol **60**.

Bei der Polymerisation wurde ein 10-facher Überschuss von Styrol bei einer erhöhten Gesamtmonomerkonzentration von 1,26 mol/L eingesetzt. Durch Erhöhung der Monomerkonzentration kann üblicherweise die Kettenlänge des Polymers erhöht werden: Die Wachstumsgeschwindigkeit des Polymers hängt unter anderem von der Monomerkonzentration ab. Die Lebensdauer eines Radikals beträgt nur circa eine Sekunde, sodass eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit vorteilhaft für den Reaktionsumsatz und die Länge der Polymerkette ist.<sup>[297]</sup> Als Initiator wurde Azobis(isobutyronitril) verwendet. Das Polymer **159** wurde in einer deutlich besseren Ausbeute von 35% erhalten und durch <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die höhere Reinheit des Chinoxalin-Monomers **158** sowie die signifikant höhere Monomerkonzentration in der Reaktionsmischung hatten den Umsatz der Reaktion verbessert. Im Polymer waren 7,9% Chinoxalin-Einheiten enthalten, etwas weniger als Chinoxalin-Monomer eingesetzt wurde (10%), wobei der Unterschied auch durch die Ungenauigkeit der Auswertung zustande gekommen sein könnte. Durch Gelpermeationschromatographie wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4100 g/mol bestimmt, was einem mittleren Polymerisationsgrad von etwa 29 Wiederholungseinheiten entspricht. Die Glasübergangstemperatur von 55°C wurde durch DSC ermittelt (Abbildung 5-8).

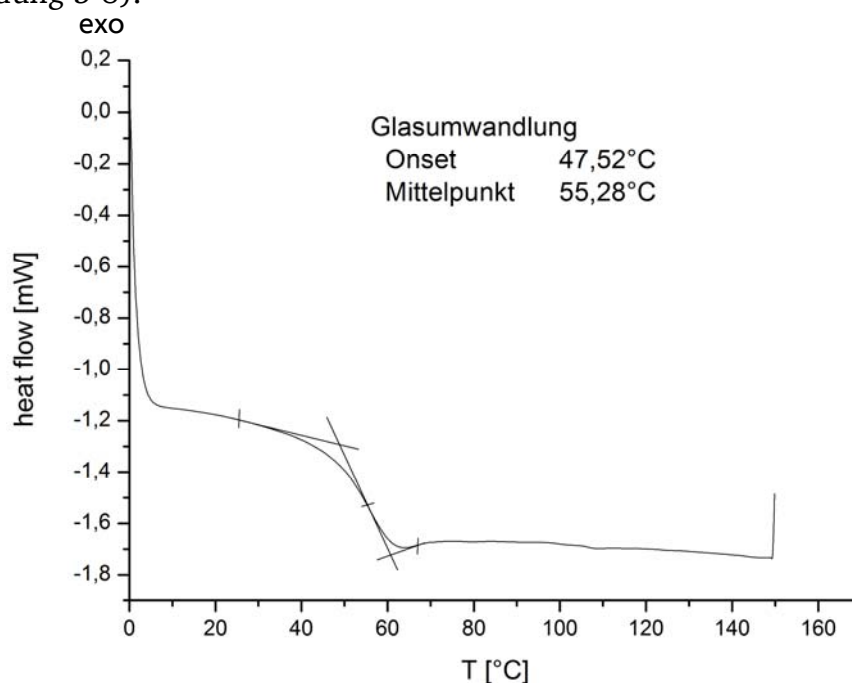


Abbildung 5-8: DSC-Thermogramm des Chinoxalin-Polymers **159** (10 K/min).

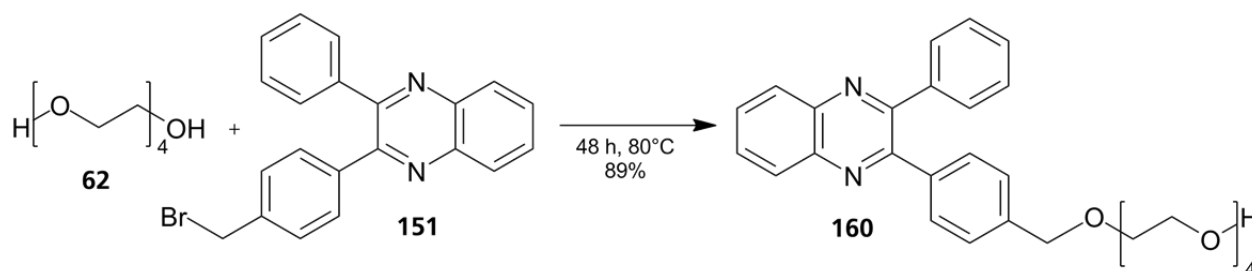
Im Vergleich mit dem *para*-Chinoxalinpolymer **147** ( $T_g = 71,79^\circ\text{C}$ ) fällt auf, dass das *meta*-Polymer **159** bei etwa gleicher Kettenlänge eine deutlich niedrigere  $T_g$  aufweist. Dieses Phänomen kann durch den fast doppelt so hohen Chinoxalinether-Gehalt des *meta*-Polymers



erklärt werden: Der darin enthaltene Polyethylenglykolspacer senkt die Glasübergangstemperatur ab. Somit können durch den Chinoxalin-Gehalt die thermischen Eigenschaften des Polymers unabhängig von der Kettenlänge moduliert werden. Abschließend kann festgestellt werden, dass durch die Optimierung der freien radikalischen Polymerisation zwar die Ausbeute deutlich erhöht werden konnte, dass diese aber immer noch nicht zufriedenstellend ausfällt. Außerdem konnte nur ein maximaler Polymerisationsgrad von 29 erreicht werden, sodass auch in diesem Aspekt noch Verbesserungen vorgenommen werden sollten.

#### 5.4.2. Synthese des Chinoxalin-Polymers durch polymeranaloge Umsetzung

Obwohl durch den im vorherigen Abschnitt vorgestellten Syntheseweg ein Polymer erhalten werden konnte, mit dem eine Validierung des Synthesekonzepts und eine erstmalige Charakterisierung möglich wurden, war doch die Ausbeute der Polymerisation und der Verknüpfung des Heteroacens mit dem Linker wenig zufriedenstellend. Besonders bei letzterer Reaktion stellte die chromatographische Abtrennung des im Überschuss eingesetzten Linkers vom Produkt ein Problem dar. Da dieser aber in der folgenden Polymerisation ebenfalls in das Polymer eingebaut werden könnte, muss dieser unbedingt vom Monomer separiert werden. Deshalb wurden die Reihenfolge der letzten drei Synthesestufen verändert: In der ersten Stufe wurde das Chinoxalin-Derivat **151** mit Tetraethylenglykol **62** umgesetzt. Diese Ethersynthese konnte nach STAAB und KIRNSTETTER<sup>[298]</sup> ohne Zusatz einer Base und nur durch Erhitzen der Brommethyl-Komponente in einem großen Überschuss des Alkohols durchgeführt werden (Schema 5-55).

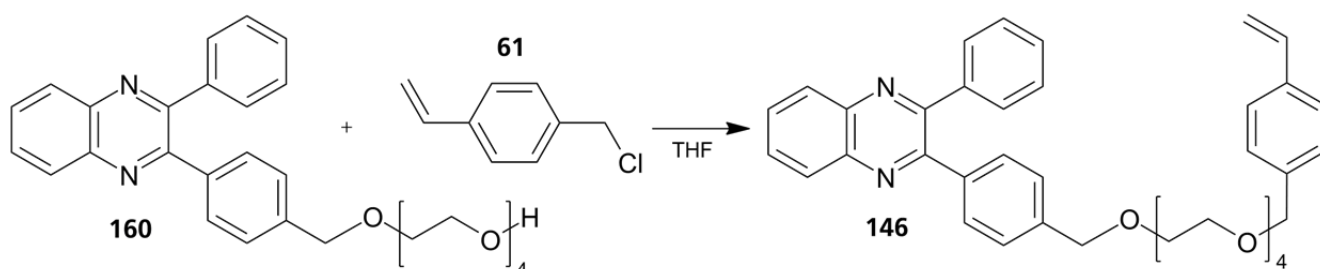


Schema 5-55: Synthese von 1'-((p-(3-Phenylchinoxalin-2-yl)phenyl)-2',5',8',11'-tetraoxatridecan-13'-ol **160**.

So konnte das Produkt **160** in 89%iger Ausbeute erhalten werden, ohne dass eine weitere Aufreinigung erfolgen musste. Dieses wurde dann mit 4-Vinylbenzylchlorid (VBC) **61** zum Monomer **146** umgesetzt. Diese Reaktion wurde nach zwei verschiedenen Protokollen in THF durchgeführt: Erstens nur mit Natriumhydrid und zweitens mit Kaliumhydrid, Kaliumiodid

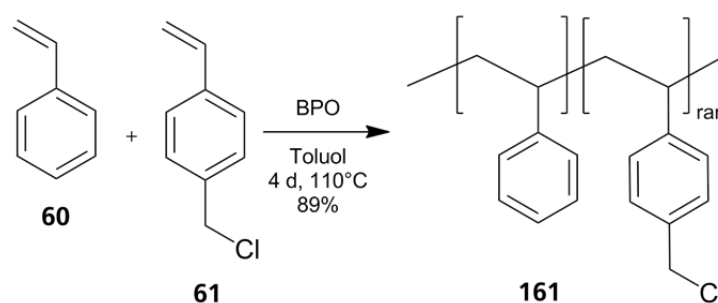
und [18]Krone-6 nach FRÉCHET *et al.*<sup>[299]</sup> Der Kronenether verbessert die Löslichkeit der Kaliumsalze durch Maskierung des Kations, während das Kaliumiodid die Reaktivität des Benzylchlorids durch Umhalogenierung mittels einer *in situ* FINKELSTEIN-Reaktion erhöht. Diese Variante erwies sich als überlegen in Bezug auf Ausbeute und Funktionalität der Reaktionsführung (Tabelle 5-2).

Tabelle 5-2: Gegenüberstellung der Reaktionsbedingungen der Veretherung von **160** mit VBC.



	Ausbeute	Äq. (Base)	Reaktionszeit	Temperatur
<b>NaH</b>	35%	4,0	18 h	0°C → RT
<b>KH, KI</b>	66%	2,4	60 h	RT

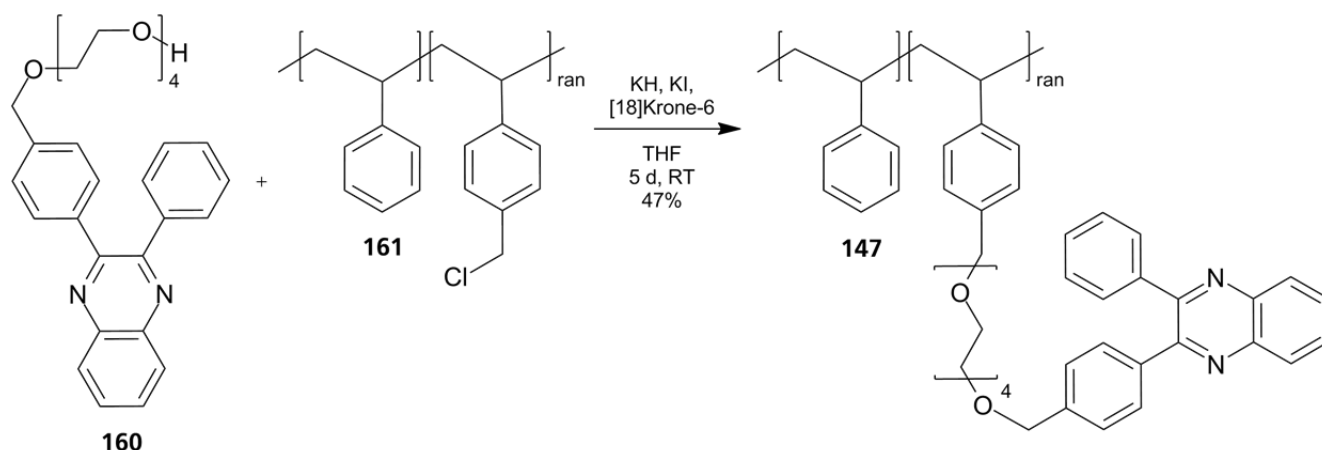
Die Verfügbarkeit des Chinoxalinglykolethers **160** eröffnet noch eine zweite Möglichkeit, das Zielpolymer zu erhalten: 10 Äquivalente Styrol und 1 Äquivalent VBC **61** wurden durch freie radikalische Polymerisation in ein statistisches Copolymer **161** überführt, welches durch eine polymeranaloge Umsetzung mit dem Chinoxalinglykolether **160** funktionalisiert werden sollte. Die Synthese des Copolymers **161** ist in Schema 5-56 zu sehen.



Schema 5-56: Copolymerisation von Styrol mit 4-Vinylbenzylchlorid.

Die Polymerisation wurde mit Dibenzoylperoxid initiiert und ergab das Polymer in 89%iger Ausbeute. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung ergab einen Gehalt von 12,5% des Benzylchlorids. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des Polymers wurde durch GPC in THF auf 3980 g/mol bestimmt, was einem zahlenmittleren Polymerisationsgrad von etwa 40 Wiederholungseinheiten pro Kette entspricht. Die DSC-Messung ergab eine *T<sub>g</sub>* von 80°C,

über 20°C weniger als der Literaturwert von 103°C.<sup>[300]</sup> Das kann erneut über die kurze Kettenlänge erklärt werden. Im Anschluss erfolgte die polymeranaloge Ethersynthese mit dem Chinoxalinglykoether **160**. Hier wurde die bewährte Reaktionsvariante mit Kaliumhydrid, Kaliumiodid und [18]Krone-6 in THF-Lösung verwendet (Schema 5-57). Da das Polymerprodukt **147** nach dem Fällern in Methanol noch Verunreinigungen enthielt, wurde dieses ein weiteres Mal in Hexan ausgefällt. Nach anschließendem Trocknen wurde das Polymer in 47%iger Ausbeute erhalten. Diese Ausbeuteverminderung war durch einen großen Masseverlust beim zweiten Fällungsvorgang verursacht.



Schema 5-57: Polymeranaloge Umsetzung mit Chinoxalinglykoether **160**.

Es wurde des Weiteren durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen festgestellt, dass das Polymer nur 6,1% Chinoxalin-Einheiten enthielt. Allerdings konnte aufgrund der stark verbreiterten NMR-Signale keine Aussage darüber getroffen werden, ob noch Benzylchlorid-Einheiten im Polymer vorhanden waren. Da die Benzylchlorid-Gruppen ein sehr markantes Signal im IR-Spektrum bei 1266 cm<sup>-1</sup> aufweisen,<sup>[301]</sup> wurden die IR-Spektren des Edukt-Copolymers **161** und des umgesetzten Polymers **147** miteinander verglichen (Abbildung 5-9). Wie in den IR-Spektren zu sehen ist, kann dieses Signal im Spektrum des Styrol-Vinylbenzylchlorid-Copolymers **161** ausgemacht werden, während es im Spektrum des funktionalisierten Copolymers nicht mehr deutlich zu erkennen ist. Allerdings ist auch hier die Empfindlichkeit der Messmethode nicht so hoch, dass von einem völligen Verschwinden dieser Bande ausgegangen werden kann.

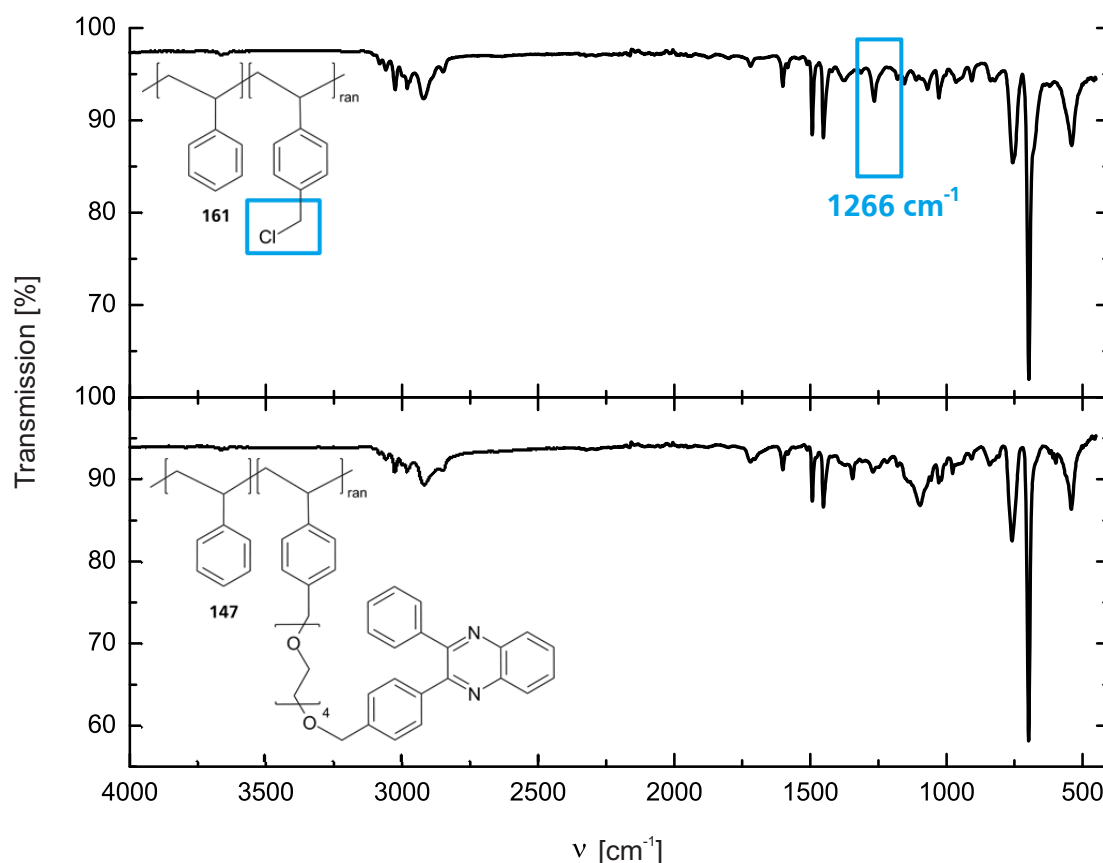


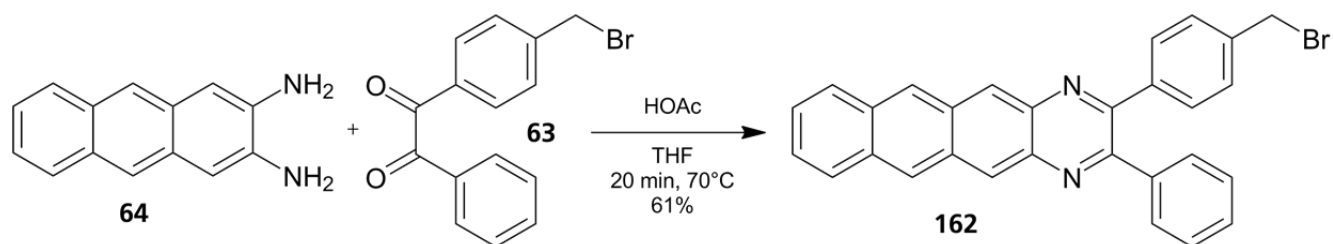
Abbildung 5-9: ATR-IR-Spektren des Styrol-VBC-Copolymers **161** und des Chinoxalin-funktionalisierten Copolymers **147**.

Von dem funktionalisierten Copolymer wurde auch ein Gelpermeationschromatogramm angefertigt. Das Ergebnis war, dass sich das zahlenmittlere Molekulargewicht auf 8400 g/mol verdoppelt hatte. Des Weiteren wies das Chromatogramm wieder eine monomodale Verteilung auf. Beides bestätigte den grundsätzlichen Erfolg der polymeranalogen Umsetzung. Auch die Glasübergangstemperatur war von 80°C auf 70°C abgesunken, was auf den Einfluss des Polyethylenglykospacers zurückzuführen ist. Insgesamt hatte dieser Syntheseweg über die polymeranaloge Umsetzung das Zielpolymer mit einer Ausbeute von 37% über drei Stufen ergeben, im Gegensatz zu 0,52% beim zuerst vorgestellten Ansatz. Außerdem hat diese Methode den konzeptionellen Vorteil, dass die Chinoxalin-Einheit im letzten Schritt eingeführt wird. Dies ist insbesondere bei den größeren *N*-Heteroacenen empfehlenswert, da diese sich als instabil gegenüber Oxidation und Dimerisierung erwiesen hatten<sup>[198]</sup> und sich somit bei weiteren Syntheseschritten zersetzen könnten.

### 5.5. Darstellung weiterer Monomere mit größeren *N*-Heteroacen-Leiteinheiten

Mit der Synthese des Zielpolymers durch polymeranaloge Umsetzung ist am Beispiel von Polymer **147** ein geeignetes Konzept zur Etablierung Chinoxalin-haltiger Polymere erarbeitet

worden. Im nächsten Schritt sollte diese Strategie auf größere *N*-Heteroacene ausgeweitet werden. Dazu wurde zuerst das bereits in der Zielsetzung erwähnte Naphthochinoxalin **162** ausgehend von 2,3-Diaminoanthracen **64** und dem Diketon **63** synthetisiert (Schema 5-58).



Schema 5-58: Synthese von 2-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-3-phenylnaphtho[2,3-*g*]chinoxalin **162**.

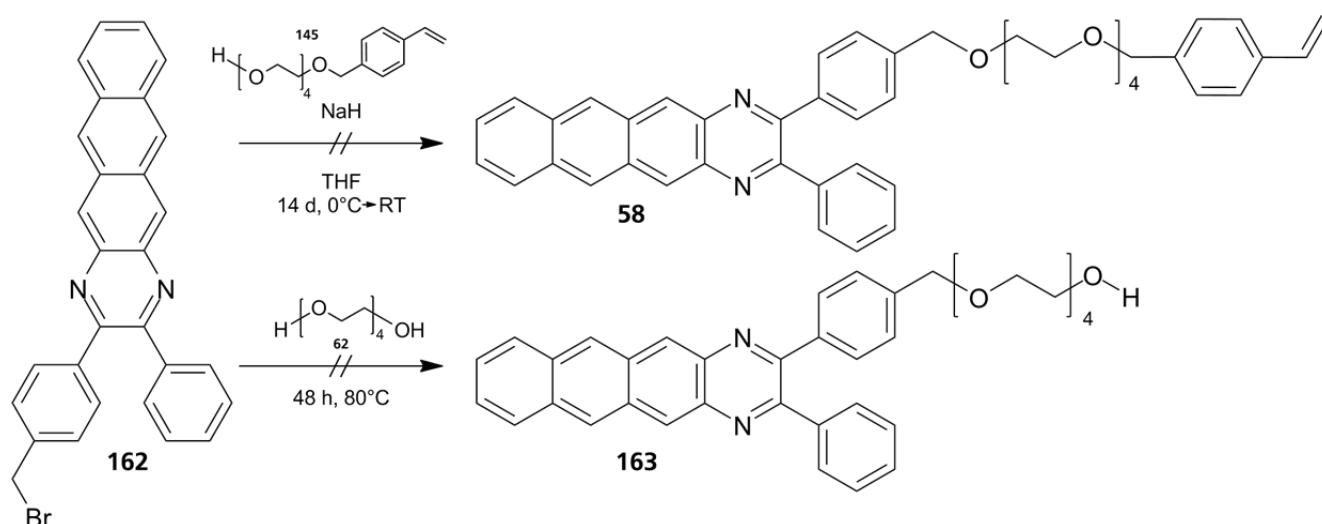
Bei der Durchführung der Reaktion, genau wie bei der Aufarbeitung und Charakterisierung des Produkts, musste darauf geachtet werden, dass das Produkt stets von Lichteinfluss abgeschirmt wurde, da es sich gegenüber photoinduzierter Degradation als anfällig erwies. Unter Einwirkung von Sauerstoff und besonders zusätzlich im Kontakt mit dem sauren Medium Kieselgel<sup>[302-303]</sup> zersetzte sich das Material sehr schnell zu den von KOLMER-ANDERL<sup>[198]</sup> identifizierten Oxidationsprodukten. Bei zuverlässigem Ausschluss von Licht gelang es aber <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR-, UV/Vis- und Massenspektren zu erhalten, sowie eine CV-Messung durchzuführen. Als Resultat konnten die HOMO-LUMO-Lagen des Moleküls bestimmt werden.

$$E_{LUMO} = -3,22 \text{ eV} \quad E_{HOMO} = -5,45 \text{ eV} \quad \Delta E = 2,23 \text{ eV} \quad (4-4)$$

Diese Werte weichen nur um 0,03 eV von den von KOLMER-ANDERL<sup>[304]</sup> publizierten Werten für 2,3-Diphenylnaphtho[2,3-*g*]chinoxalin ab, was im Rahmen der Messungenauigkeit liegt. Dies ist ein Beleg dafür, dass auch eine Brommethyl-Funktionalisierung der Phenyl-Substituenten keinen erkennbaren Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des funktionalen Grundkörpers hat.

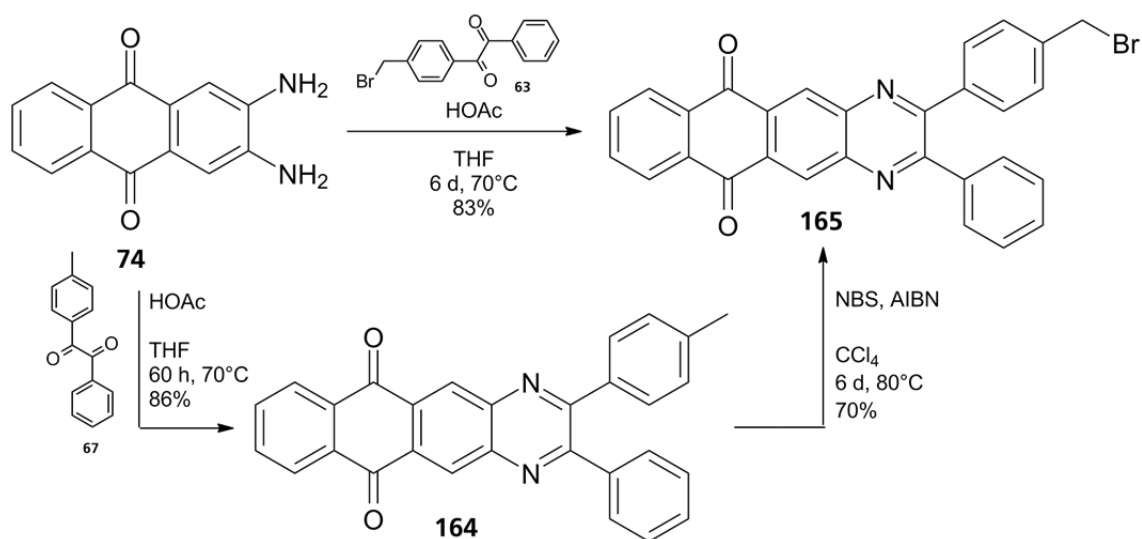
Um das Naphthochinoxalin **162** in eine polymere Struktur einzubauen, wurde eine Ethersynthese an dessen Brommethyl-Gruppe durchgeführt. Dabei wurden die gleichen zwei Synthesekonzepte verwendet, die bereits für die Anbindung der Chinoxalin-Einheit **144** etabliert worden waren (Schema 5-59). In einem ersten Versuch wurde die direkte Veretherung mit dem Linker **145** mittels Natriumhydrid durchgeführt: Dabei wurden in THF zwei Äquivalente NaH und zwei Äquivalente des Linkers vorgelegt und die Temperatur der Reaktionsmischung innerhalb einer Stunde von 0°C auf RT kommen gelassen. So sollten mögliche Nebenreaktionen des Natriumhydrids mit der Naphthochinoxalin-Einheit verhindert werden. Selbst nach zwei Wochen Reaktionszeit unter Lichtausschluss konnten aber nur der

\_\_\_\_\_



Schema 5-59: Versuch der Ethersynthese des Naphthochinoxalins **162** mit dem Linker **145** oder Tetraethylenglykol **62**.

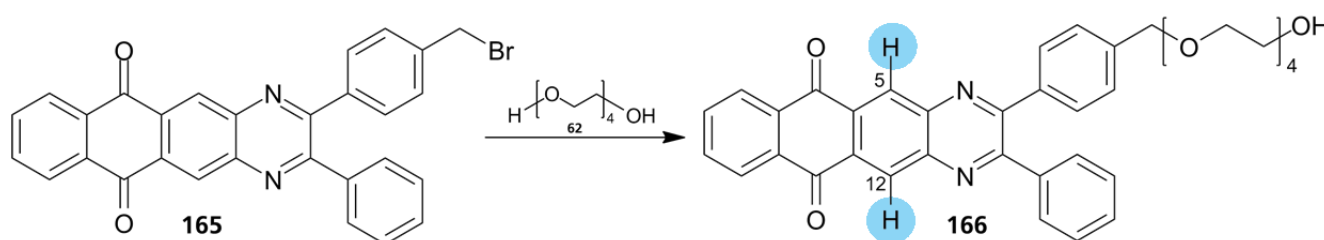
Da somit eine Anbindung an das Polymerrückgrat aufgrund der Instabilität des Moleküls nicht erfolgen konnte, sollte das korrespondierende Anthrachinon-Derivat an das Polymer angebunden werden, um es im letzten Schritt durch eine polymeranaloge Umsetzung zum Anthracen zu reduzieren. Dafür musste das brommethylierte Naphthochinoxalindion **165** synthetisiert werden, was auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen kann (Schema 5-60).



Schema 5-60: Synthese von 2-Phenyl-3-(*p*-(brommethyl)phenyl)naphtho-[2,3-*g*]chinoxalin-6,11-dion **165**.

In einem ersten Versuch wurde 2,3-Diaminoanthrachinon **74** mit fünf Äquivalenten des methylierten Diketons **67** nach KOLMER-ANDERL<sup>[198]</sup> umgesetzt. Das Produkt **164** konnte in 86%iger Ausbeute nach drei Tagen Reaktionszeit erhalten werden. Das größte Problem bei der Synthese war die Aufreinigung des Rohprodukts, das aufgrund seiner geringen Löslichkeit und moderaten Stabilität weder chromatographiert noch kristallisiert werden konnte. Hier wurde das Rohprodukt mit Hexan mehrfach extrahiert, um den Überschuss des Diketons zu entfernen. So musste das Produkt mit 20% einer unidentifizierten Verunreinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt werden, der radikalischen Bromierung zum brommethylierten Naphthochinoxalindion **165**. Die Produktbildung konnte zwar analytisch nachgewiesen, aber die Zielverbindung nicht isoliert werden: Im Rohprodukt waren noch 42% zweifach bromiertes Nebenprodukt enthalten. Als besserer Weg erwies sich die zweite Reaktionsvariante, bei der das 2,3-Diaminoanthrachinon **74** direkt mit dem brommethylierten Diketon **63** gekoppelt wurde. Es gelang, diese Reaktion mit einem Äquivalent des Diketons und einer Reaktionszeit von sechs Tagen erfolgreich durchzuführen. Das rot-braune Produkt wurde durch mehrfache Extraktion mit Hexan von nicht umgesetztem Diketon befreit und in 83%iger Ausbeute erhalten. Da das Naphthochinoxalindion **165** durch eine polymeranaloge Umsetzung an das Polymer angebunden werden sollte, wurde es im nächsten Schritt mit Tetraethylenglykol verethert (Tabelle 5-3).

Tabelle 5-3: Reaktionsbedingungen zur Veretherung des Naphthochinoxalindions **1** mit TEG.

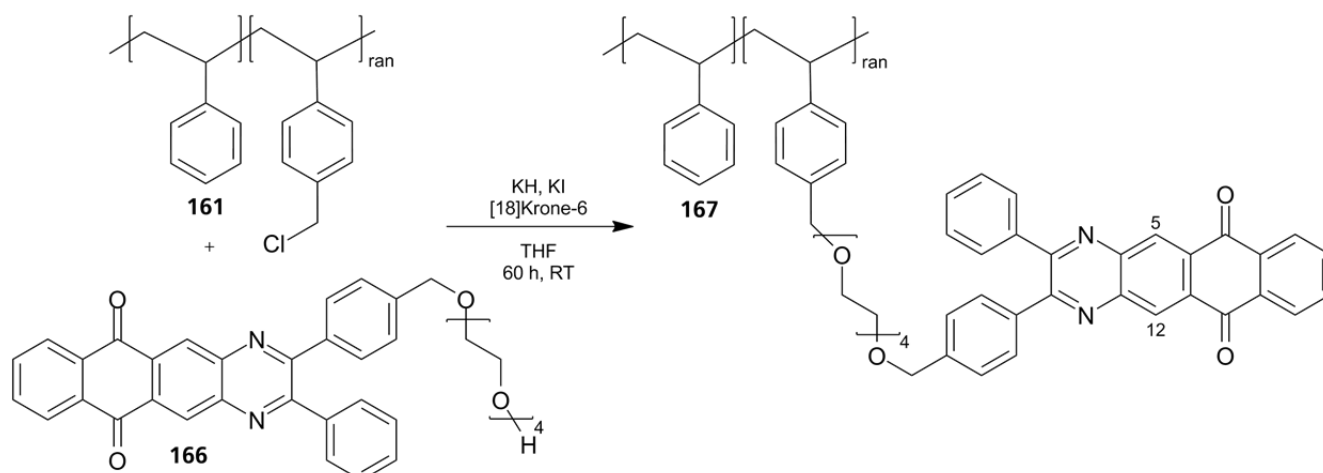


	Reaktionszeit	Temperatur	Ausbeute	Reinheit <sup>1</sup>
thermisch	6 d	80°C	28%	70%
KH, KI	15 h	RT	33%	81,5%

<sup>1</sup> mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt

Auch bei dieser Reaktion konnte die Aufreinigung des Rohprodukts nur durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln erfolgen. Die Reinheit wurde anhand der Integrale der Protonensignale an 5- und 12-Position bei 9,12 ppm des Produkts **166** und der korrespondierenden Signale des Anthrachinon-Nebenprodukts bei 9,15 ppm bestimmt. Bei der Ethersynthese zum Produkt **166** war zusammenfassend also die Reaktion mit Kaliumhydrid

als Base zu bevorzugen, weil durch die kurze Reaktionszeit und niedrige Temperatur die Nebenproduktbildung vermindert wurde. Aus diesem Grund wurde auch für die folgende polymeranaloge Umsetzung Kaliumhydrid verwendet (Schema 5-61).



Schema 5-61: Polymeranaloge Umsetzung am Polymer **161** mit Naphthochinoxalindion **166**.

Das resultierende Polymer wurde aus der Reaktionsmischung in Methanol ausgefällt, wobei nach dem Trocknen 45% des Produkts **167** erhalten wurden. In der Charakterisierung erwies sich dieses aber als sehr uneinheitlich. In der DSC-Kurve können drei verschiedene Übergänge ausgemacht werden, obwohl nur zwei Glasübergänge erwartet werden: für den TEG-Anteil und die Polystyrol-Hauptkette (Abbildung 5-10). Eventuell handelt es um zusätzliche Kristallisations- oder Reaktionsvorgänge, die nicht näher identifiziert werden können.

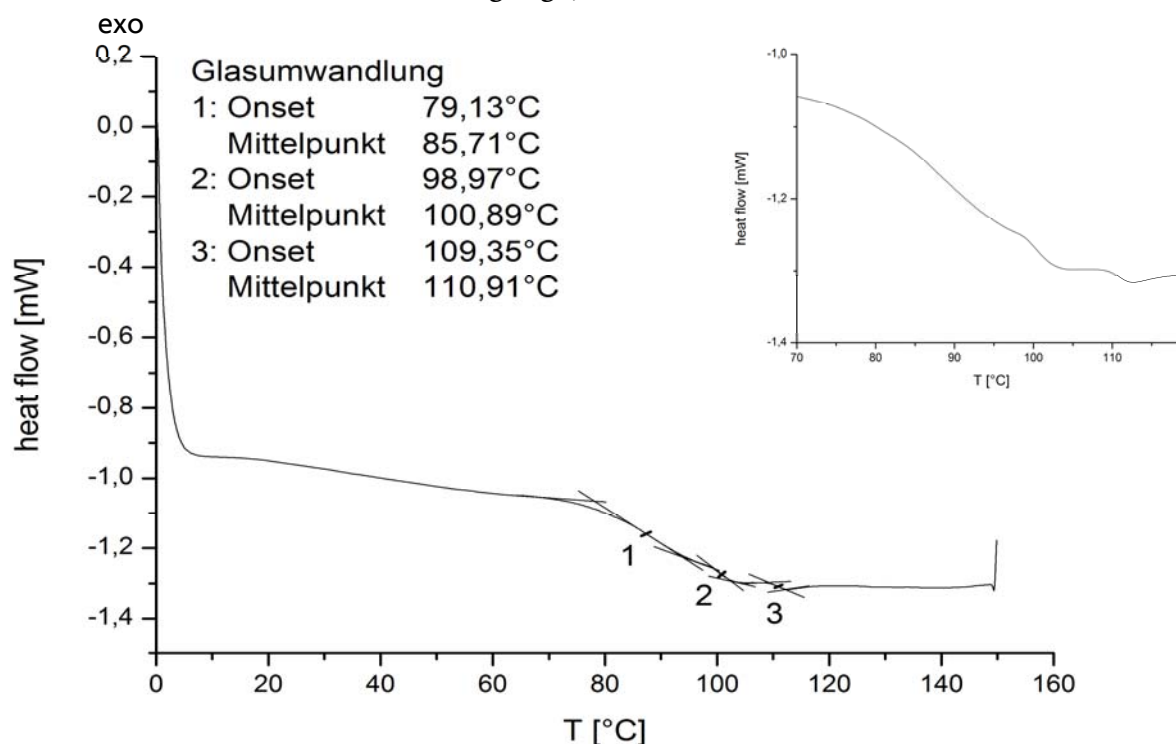


Abbildung 5-10: DSC-Thermogramm der polymeranalogen Umsetzung zum Polymer **167**, mit vergrößertem Ausschnitt des Thermogramms von 70-140°C.



Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte sich im Vergleich mit den Spektren der Edukte deutlich, dass kein einheitliches Produkt vorlag (Abbildung 5-11).

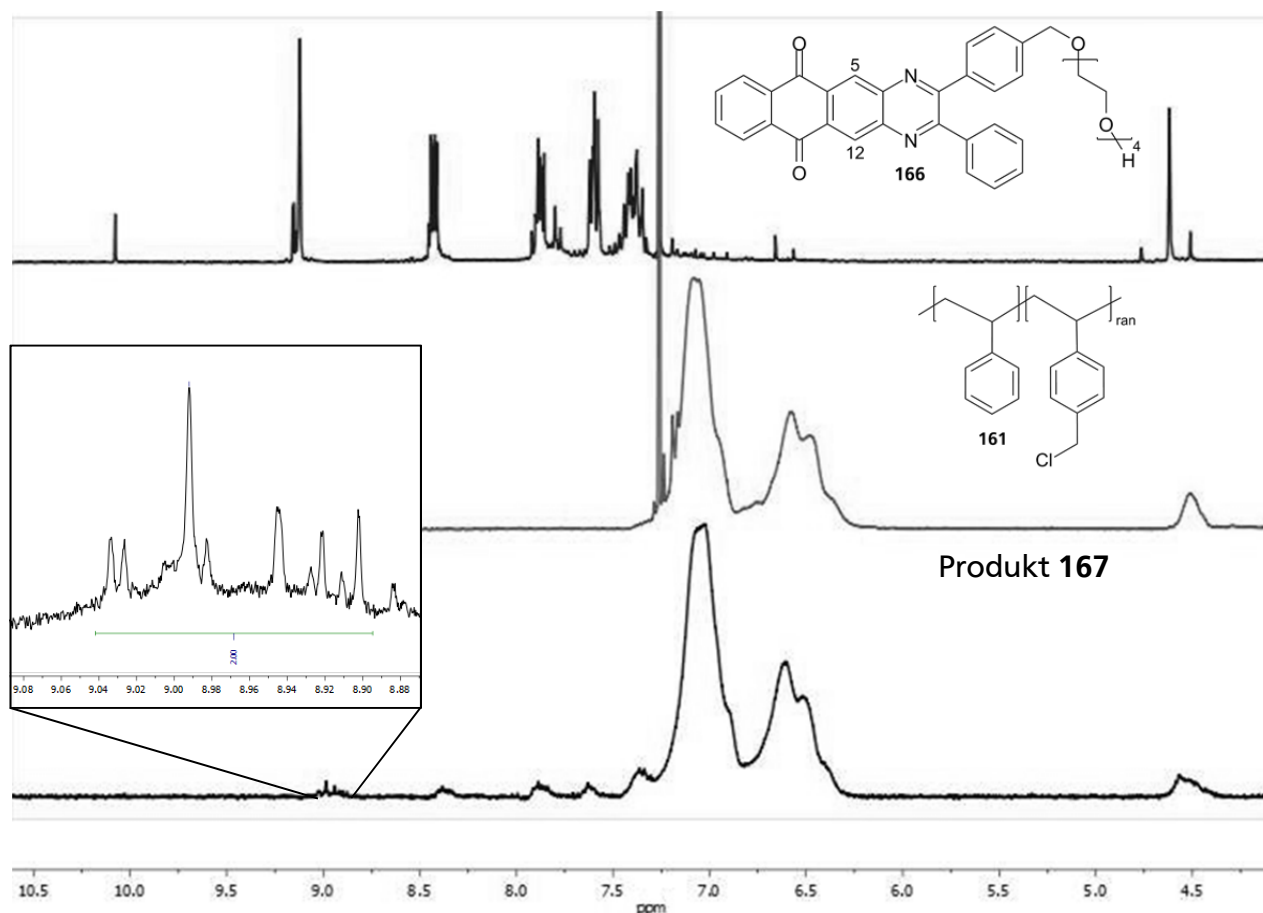
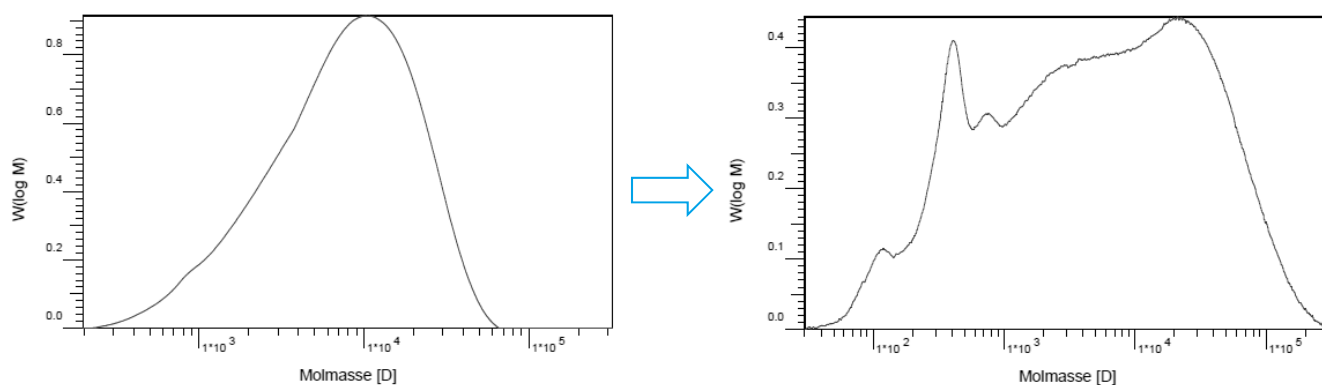


Abbildung 5-11:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Edukte und des Produkts der polymeranalogen Umsetzung des Naphthochinoxalindionethers **166** (Vergrößerung des kritischen Bereichs bei 8,8 – 9,1 ppm).

Für die Protonen an 5,12-Position wird nur ein Signal bei 9,0 ppm erwartet, da die beiden Protonen chemisch (fast) äquivalent sind. Allerdings konnten im Spektrum mindestens zehn verschiedene Signale ausgemacht werden, was auf mögliche Nebenreaktionen beispielsweise an der benachbarten Keto-Gruppe hinweist. Auch im Chromatogramm der GPC zeigte sich die Zersetzung; statt einer einheitlichen GAUß-Verteilung wie im Precursor-Polymer wurde hier eine multimodale Verteilung sichtbar (Abbildung 5-12). Das Maximum der Kurve hat sich etwas zu höheren Molekulargewichten hin verschoben, sodass davon auszugehen ist, dass an einigen funktionellen Gruppen des Copolymers eine Reaktion stattgefunden hat. Allerdings sind auch sehr viele niedermolekulare Bestandteile in der Probe enthalten. Möglicherweise ist es durch Cycloadditions- oder Substitutionsreaktionen zwischen den Naphthochinoxalindion-Ethern **166** zu Verzweigungen oder Vernetzungen gekommen.

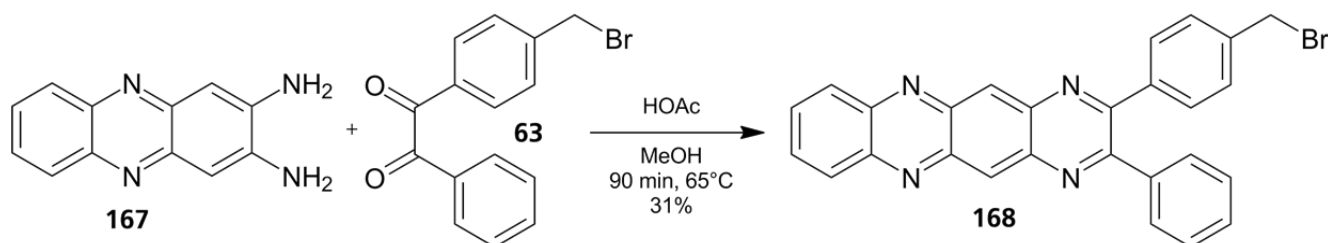


**Poly(styrol-co-vinylbenzylchlorid)**

**Produkt 167**

Abbildung 5-12: Molekulargewichtsverteilungen des Produkts der polymeranalogen Umsetzung und des Edukt-Polymers.

Ein solches Polymer ist nicht für den Einsatz als Halbleitermaterial geeignet. Daher musste eine alternative strukturelle Einheit zum Ladungstransport gefunden werden. Da KOLMER-ANDERL *et al.*<sup>[198]</sup> den mittleren der drei Ringe des Naphthochinoxalins **162** als oxidationsempfindlichste Stelle identifiziert hatten, sollte im Folgenden die Synthese des Stickstoff-substituierten Pyrazinophenazins **168** durch sauer katalysierte Kondensation erfolgen (Schema 5-62).



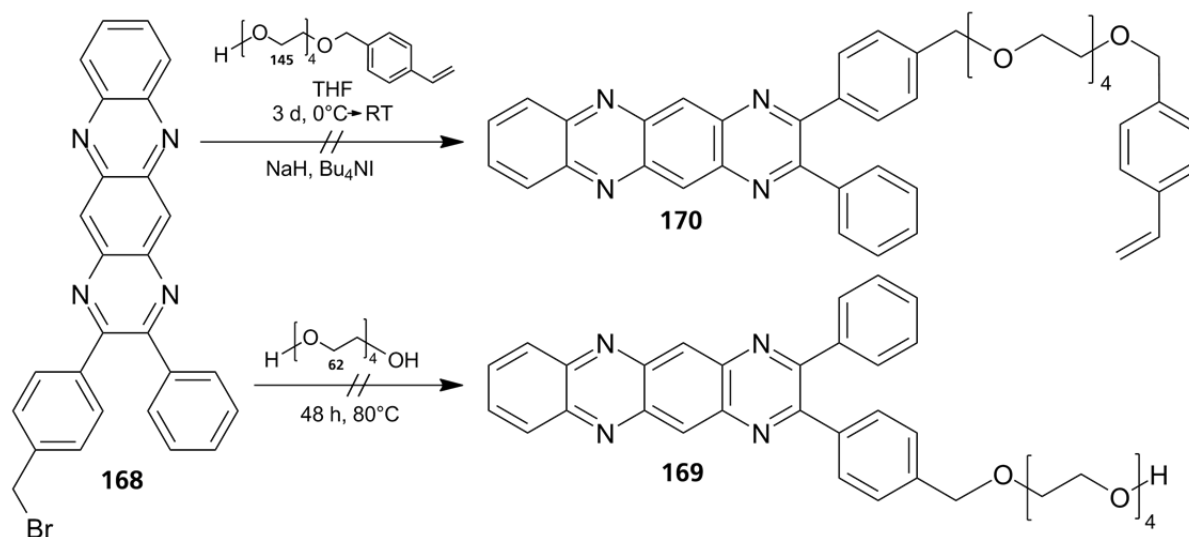
Schema 5-62: Synthese von 2-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-3-phenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin **168**.

Die Synthese wurde nach einer Vorschrift von KOLMER-ANDERL<sup>[304]</sup> in Methanol durchgeführt. Dabei konnte das Produkt einfach durch Filtration aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Die Charakterisierung des Produkts erfolgte durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR-, UV/Vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie sowie Cyclovoltammetrie. Aus den Messergebnissen wurden auch hier die HOMO-LUMO-Lagen bestimmt. Wie erwartet war das LUMO des Pyrazinophenazins **168** im Vergleich zum LUMO des Naphthochinoxalins **162** abgesenkt. Des Weiteren wurde ein Unterschied zu den in dieser Arbeitsgruppe früher ermittelten Werten um 0,2 eV für das unfunktionalisierte Pyrazinophenazin **169** festgestellt. Vermutlich wurde diese Abweichung durch Messungenauigkeiten verursacht (Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4: Vergleich der HOMO-LUMO-Lagen der gemessenen mit publizierten Werten.<sup>[304]</sup>

	$E_{LUMO}$ [eV]	$E_{HOMO}$ [eV]	$\Delta E$ [eV]
	-3,22	-5,45	2,23
	-3,59	-5,88	2,29
	-3,75	-6,08	2,33

Um das Pyrazinophenazin-Derivat **168** als leitfähige Einheit verwenden zu können, musste es als nächstes in einer Ethersynthese mit Tetraethylenglykol **62** oder dem Linker **145** verknüpft werden (Schema 5-63). Als erstes wurde diese Reaktion mit Natriumhydrid und dem Linker **145** durchgeführt, wobei die Reaktionsmischung von 0°C bei der Zugabe des Natriumhydrids auf Raumtemperatur kommen gelassen wurde. Nach drei Tagen wurde die Reaktion beendet, doch es konnte in den beiden durchgeführten Versuchen jeweils nur Linker zurück isoliert werden. Daneben konnten weder Reste des Pyrazinophenazin-Edukts **168** noch mögliche Zersetzungsprodukte der Verbindung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identifiziert werden.



Schema 5-63: Geplante Veretherungsreaktionen mit 2-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-3-phenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin **168**.

Aufgrund dieses Ergebnisses bestand die Vermutung, dass das Pyrazinophenazin **168** mit Natriumhydrid reagiert haben könnte. Deshalb wurde dieses in THF-Lösung unter Schutzgas mit einem Überschuss Natriumhydrid versetzt und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde analog zum vorherigen Versuch aufgearbeitet und der Rückstand mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 5-13).

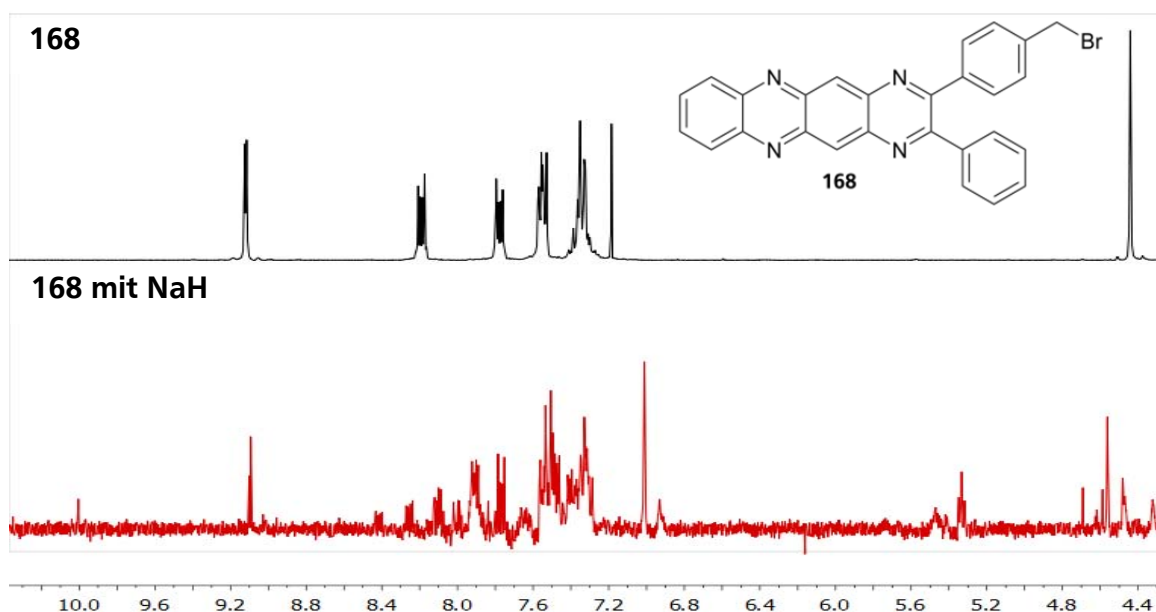


Abbildung 5-13: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindung **168** vor (oben) und nach (unten) der Reaktion mit Natriumhydrid (300 MHz, CDCl<sub>3</sub> bzw. THF-d<sub>8</sub>).

Wie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutlich zu sehen ist, war bereits nach dieser kürzeren Reaktionszeit das Pyrazinophenazin **168** deutlich in eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen zersetzt worden. Aus diesem Grund wurde die Veretherung mit Tetraethylenglycol **62** ohne Zugabe einer Base bei 80°C durchgeführt. Nach der Aufarbeitung konnten aber nur wenige Milligramm eines roten Feststoffs isoliert werden, dessen Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht denen des erwarteten Produkts entsprachen (Abbildung 5-14).

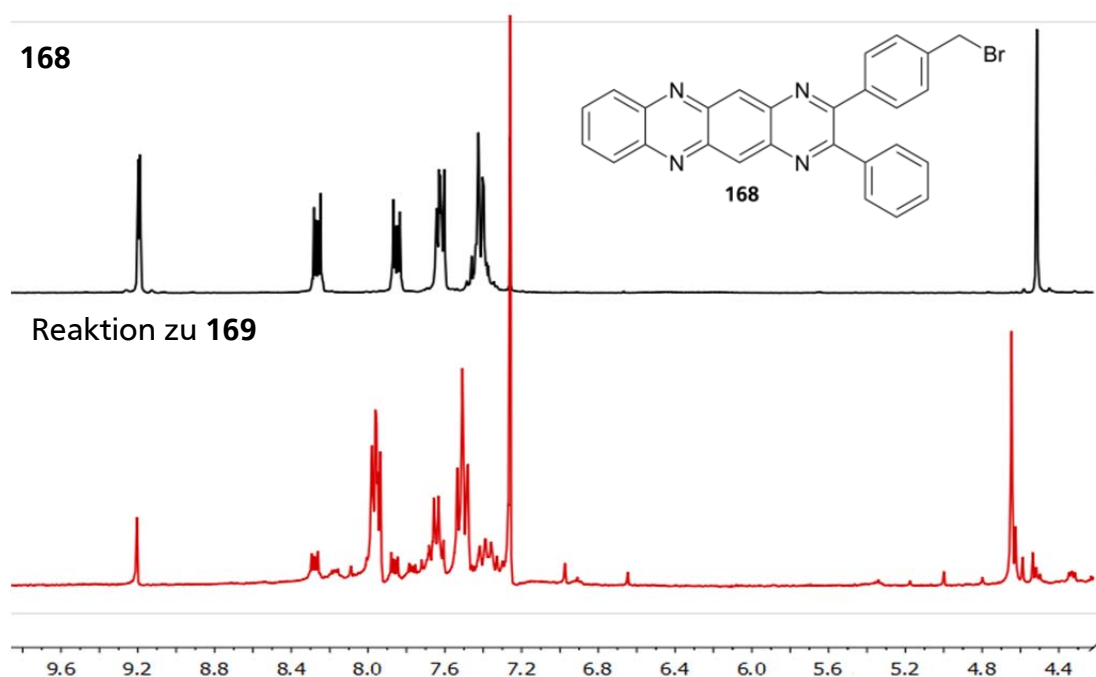


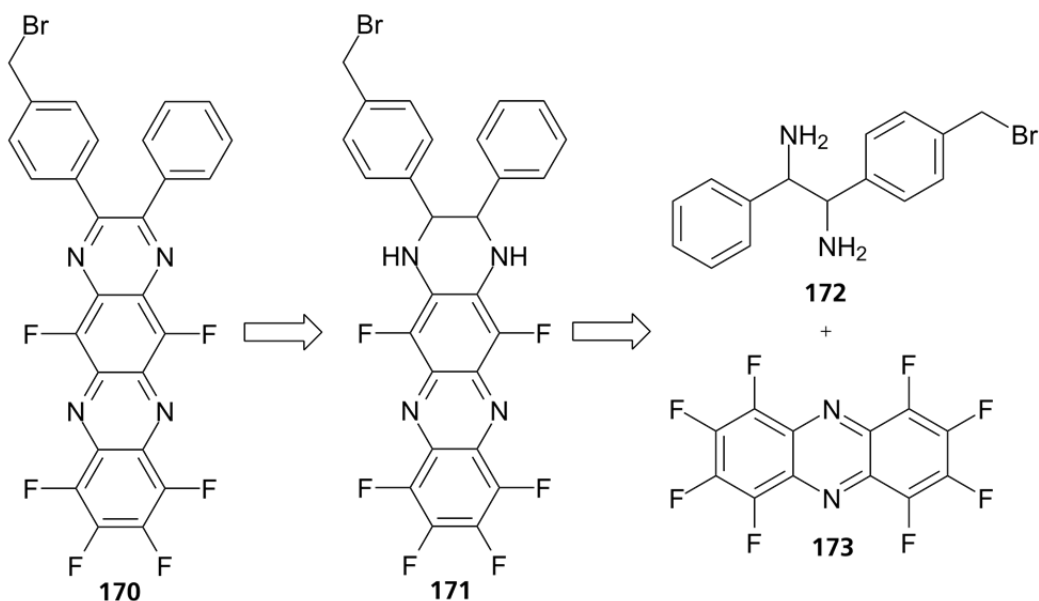
Abbildung 5-14: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **168** vor (oben) und nach (unten) der Reaktion mit TEG **62** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

---

Auch hier ist im Spektrum wieder deutlich zu erkennen, dass das Edukt **168** nach der Reaktion nicht mehr vorhanden war. Stattdessen lagen verschiedene Zersetzungsprodukte vor. Dabei traten aber keine Dimerisierungsreaktionen auf, da die Signale der Brückenkopf-Protonen des Dimers bei der von Kolmer-Anderl publizierten Verschiebung von 5,3 ppm im Spektrum fehlen.<sup>[198]</sup> Da auch die benzyllischen Protonen bei etwa 4,5 ppm eine andere chemische Verschiebung als die des Edukts **168** aufweisen, steht zu vermuten, dass zwar eine Reaktion an der Benzyl-Position stattgefunden hat, dass aber das entsprechende Produkt sich durch die andauernde Hitzeeinwirkung zersetzt hat. Damit schied auch das Pyrazinophenazin als mögliche Leiteinheit für die hier gewählte Strategie aus.

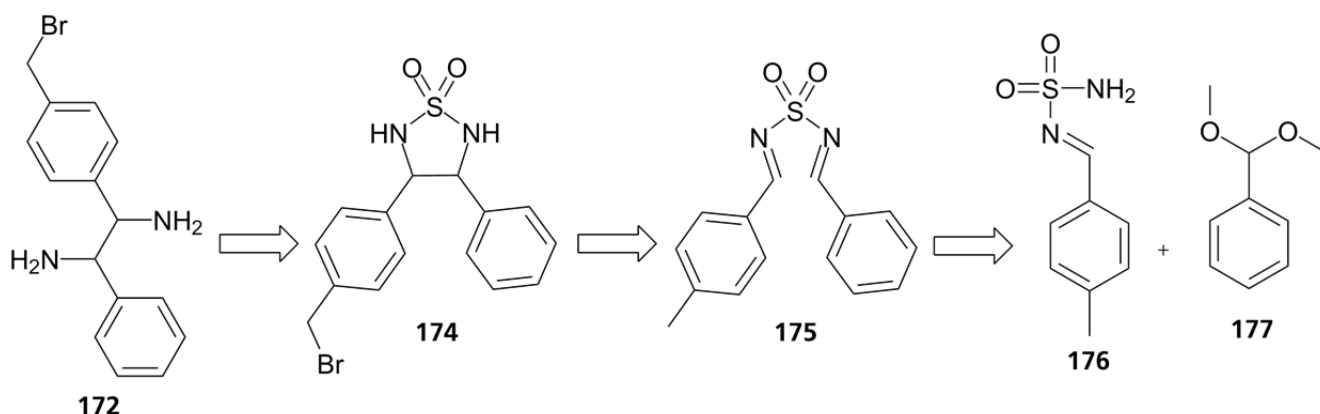
## 5.6. Synthese eines asymmetrischen 1,2-Diphenylethan-1,2-diamins

Um jegliche Nebenreaktion am Molekül zu verhindern, sollen alle aromatischen CH-Gruppen am Grundkörper des Acens blockiert werden. Dabei bietet sich das 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino-[2,3-*b*]phenazin an, dessen Synthese und Charakterisierung im Arbeitskreis Prof. Rehahn etabliert worden sind.<sup>[305]</sup> Durch die Fluorsubstituenten kann nicht nur die LUMO-Energie abgesenkt werden, was die Verwendung als n-Halbleiter ermöglicht, sondern auch die thermische Stabilität des Moleküls im Vergleich zum 2,3-Diphenylpyrazino-[2,3-*b*]phenazin verbessert werden. Um das asymmetrische Hexafluorpyrazinophenazin **170** herzustellen, kann allerdings nicht auf die bekannte Kondensationsstrategie eines Diamins und Diketons zurückgegriffen werden, weil unter den sauren Reaktionsbedingungen Fluorsubstituenten ausgetauscht werden könnten.<sup>[306]</sup> Deshalb musste das Zielmolekül über eine nukleophile Substitution am Octafluorphenazin **173** durch ein asymmetrisch substituiertes 1,2-Diphenylethan-1,2-diamin **172** aufgebaut werden. Diese Reaktion sollte das Dihydropyrazinophenazin **171** ergeben, welches anschließend noch zum vollaromatischen Tetraazatetracen **170** reduziert werden musste (Schema 5-64).



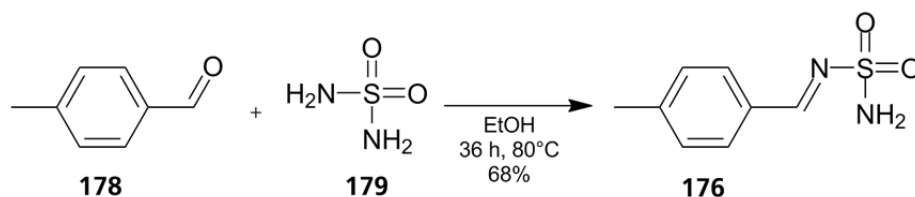
Schema 5-64: Retrosynthese des Hexafluorpyrazinophenazins **170**.

Die Synthese von symmetrischen 1,2-Diphenylethan-1,2-diaminen ist in der Literatur beschrieben,<sup>[307-308]</sup> wohingegen die asymmetrischer Diamine weitaus seltener behandelt wird.<sup>[218]</sup> Eine geeignete Vorschrift von PANSARE *et al.*<sup>[309]</sup> basiert auf der Kondensation von *p*-Tolylmethylensulfamid **176** mit Benzaldehyddimethylacetal **177**. Darauf folgt die intramolekulare reduktive Kupplung des Diimins **175** und die anschließende Hydrolyse zum freien Diamin **172** (Schema 5-65). Die radikalische Bromierung der Methylgruppe sollte nach der intramolekularen Kupplung erfolgen, da hier die Bildung von Nebenprodukten am unwahrscheinlichsten ist.



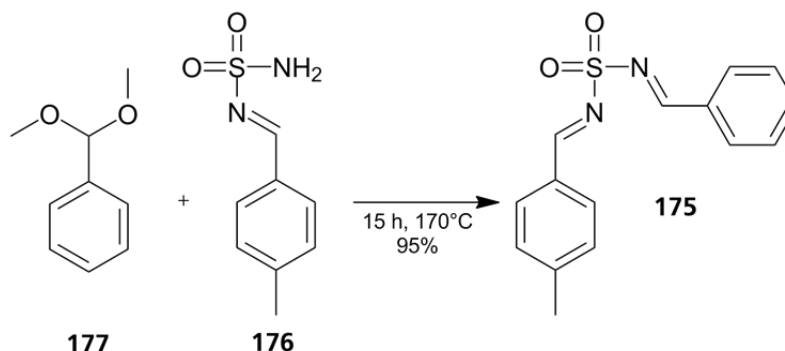
Schema 5-65: Retrosynthese von 1-(4-(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-diamin **172** über Sulfamide.

Das *p*-Tolylmethylensulfamid **176** wurde in Anlehnung an ABDEL-MAGID<sup>[310]</sup> unter Einsatz von Molsieb aus der Kondensation von *p*-Tolualdehyd **178** und Sulfamid **179** in 68%iger Ausbeute gewonnen (Schema 5-66).



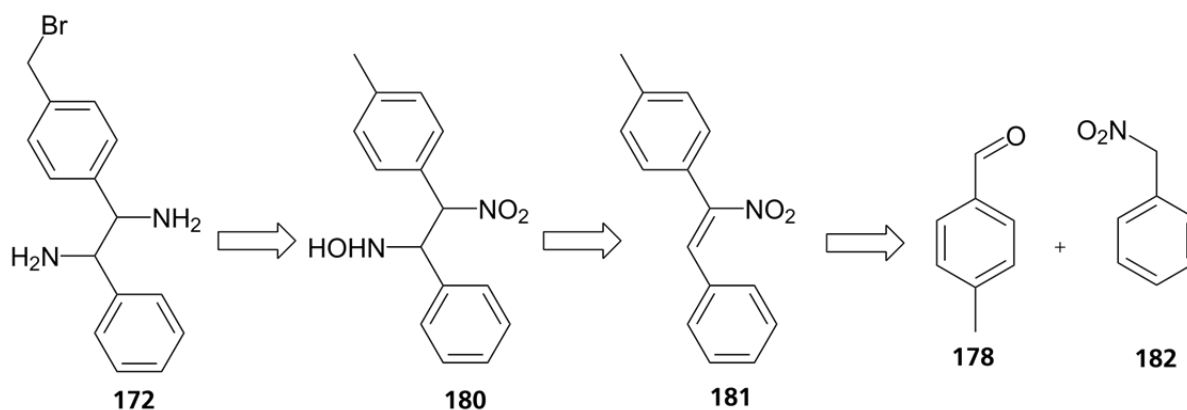
Schema 5-66: Synthese von *N*-[(4-Methylphenyl)methylen]sulfamid **176**.

Bei der folgenden Reaktion nach DAVIS *et al.*<sup>[311]</sup>, der Kondensation des *p*-Tolylmethylen-sulfamids **176** mit Benzaldehyddimethylacetal **177**, musste die Reaktionszeit von 30 min auf 15 h verlängert werden um einen vollständigen Umsatz erzielen zu können (Schema 5-67).



Schema 5-67: Synthese von *N*-[(4-Methylphenyl)methylen]-*N'*-(phenylmethylen)sulfamid **175**.

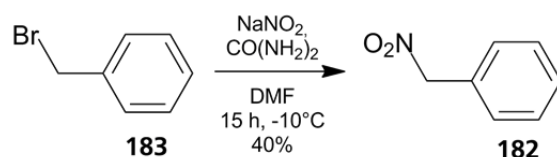
Leider erwies sich das Produkt **175** als instabil, sodass die Folgereaktion, die intramolekulare Kupplung nach PANSARE<sup>[309]</sup> mit Zink und Trimethylsilylchlorid, nicht zum Erfolg führte. Diese mangelnde Stabilität der Sulfamidbisimine resultierte aus der Zersetzung durch Hydrolyse in die korrespondierenden Aldehyde.<sup>[312]</sup> Deshalb wurde ein neuer Weg der Synthese ausgehend von Phenylnitromethan **182** verwendet (Schema 5-68).



Schema 5-68: Retrosynthese von 1-(4-(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-diamin **172** über Phenylnitromethan.

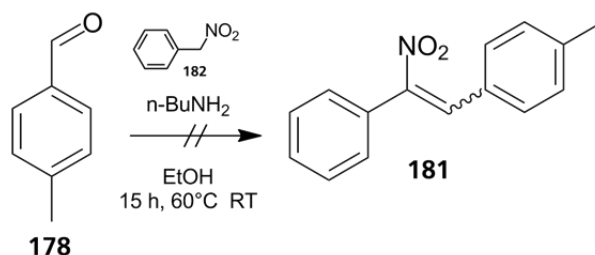
Hier sollte im ersten Schritt *p*-Tolualdehyd **178** mit Phenylnitromethan **182** zum Nitrostilben-Derivat **181** kondensiert werden. Das entstehende Stilben geht im Anschluss eine Addition mit Hydroxylamin ein. Im letzten Schritt sollte das Molekül dann an der Benzyl-Position bromiert

und die Nitro- bzw. Hydroxylamin-Gruppen reduziert werden. Der Ausgangsstoff Phenylnitromethan wurde dabei ausgehend von Benzylbromid **183** nach GREGER *et al.*<sup>[313]</sup> synthetisiert (Schema 5-69).



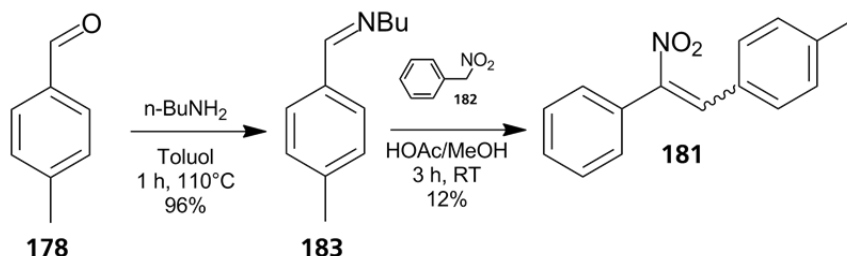
Schema 5-69: Synthese von Phenylnitromethan **182**.

Bei dessen Synthese und der Aufarbeitung musste darauf geachtet werden, dass alle Lösungsmittel und Reagenzien vor ihrem Einsatz auf -10°C gekühlt wurden, da das Produkt sich bei höheren Temperaturen zersetzte.<sup>[314]</sup> Das Phenylnitromethan sollte im nächsten Schritt in Anlehnung an DREFAHL<sup>[315]</sup> mit *p*-Tolualdehyd unter *n*-Butylamin-Katalyse zum Stilben-Derivat **181** umgesetzt werden. Hierbei konnte aber auch nach mehreren Versuchen kein Produkt, sondern nur Aldehyd **178** isoliert werden. (Schema 5-70).



Schema 5-70: Syntheseentwurf für 1-Methyl-4-(2'-nitro-2'-phenylvinyl)benzol **181**.

Da also die *in situ*-Kondensation des Butylamins mit dem Aldehyd nicht funktioniert hatte, wurde diese Reaktion in zwei eigenständige Syntheseschritte geteilt. Zuerst wurde der Aldehyd **178** mit *n*-Butylamin kondensiert, um dann in einem zweiten Schritt das entstandene Produkt **183** mit Phenylnitromethan zu koppeln (Schema 5-71).

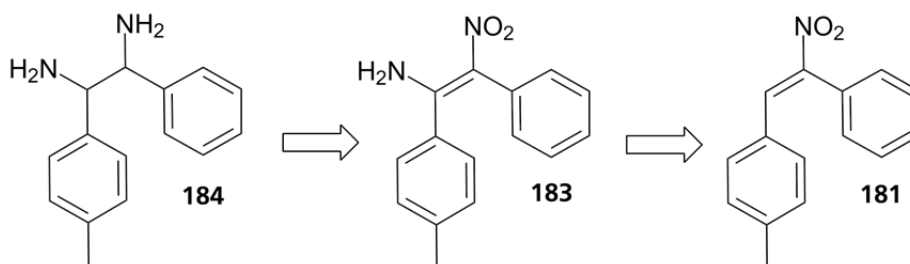


Schema 5-71: Synthese für 1-Methyl-4-(2'-nitro-2'-phenylvinyl)benzol **181** in zwei Stufen.

*N*-(4-Methylbenzyliden)butan-1'-amin **183** wurde unter Einsatz von Molsieb in einer fast quantitativen Ausbeute erhalten und durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Die folgende Reaktion mit dem Nitromethan **182** wurde nach einer Synthesevorschrift von GREGER *et al.*<sup>[313]</sup> durchgeführt. Die Reaktionsmischung

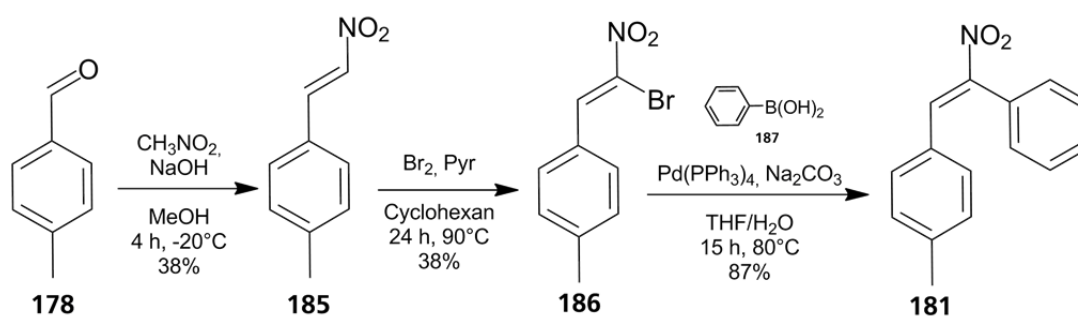


wurde chromatographiert. Dabei wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch festgestellt, dass das Produkt nur zu einem geringen Anteil (16%) in einer Fraktion enthalten war, die hauptsächlich aus einem Aldehyd bestand. Bei diesem handelte es sich um das Hydrolyseprodukt des Butylamins **183**. Da das Stilben somit nur in 12% Ausbeute erhalten und darüber hinaus nicht isoliert werden konnte, wurde dieses Synthesekonzept verworfen. In einem dritten Synthese-Weg sollte das asymmetrische Diphenylethandiamins **184** durch direkte Aminierung des Diaryl-1-nitroethens **181** hergestellt werden (Schema 5-72).



Schema 5-72: Retrosynthese von Diphenylethandiamins **184**.

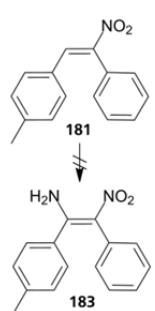
Diaryl-1-nitroethen **181** wurde nach GREGER *et al.*<sup>[313]</sup> über drei Stufen ausgehend von *p*-Tolualdehyd **178** hergestellt (Schema 5-73).



Schema 5-73: Synthese von 1-Methyl-4-(2'-nitro-2'-phenylvinyl)benzol.

Im ersten Schritt wurde der Aldehyd **178** durch eine HENRY-Reaktion mit anschließender Wasser-Abspaltung in das  $\beta$ -Nitrostyrol **185** überführt. Dieses wurde im zweiten Schritt bromiert und als letztes in einer Kreuzkupplungsreaktion mit Phenylboronsäure, Natriumcarbonat und *tetrakis*(Triphenylphosphan)palladium(0) zum Nitrostilben **181** umgesetzt. Dabei konnte das Produkt mit 13%iger Gesamtausbeute über drei Stufen erhalten werden. Alle Produkte wurden dabei durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert, wobei sich das  $\beta$ -Nitrostyrol **185** als unbeständig in Chloroform-Lösung erwies. Das Nitrostilben **181** sollte anschließend durch Zugabe von Hydroxylamin aminiert werden (Tabelle 5-5).

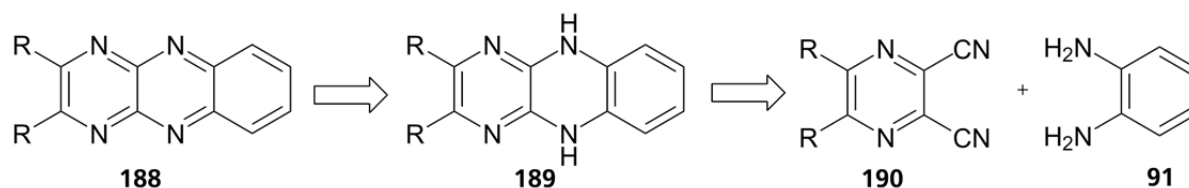
Tabelle 5-5: Reaktionsbedingungen zur Aminierung des Nitrostilbens **181**.

	Reagenz	Additiv	Solvens	Literatur
	H <sub>2</sub> NOH · HCl	/	EtOH	DREFAHL <sup>[315]</sup>
	H <sub>2</sub> NOMe · HCl	1. TEA, 2. KOtBu	DMF	FERRARO <sup>[316]</sup>
	H <sub>2</sub> NOH · HCl	TEA	DMF	/
	H <sub>2</sub> NOH · HCl	1. TEA, 2. KOtBu	DMF	/

Obwohl verschiedene Reaktionsbedingungen getestet wurden, konnte kein Produkt isoliert werden. Mit diesem Ergebnis konnte in dieser Arbeit die Synthese eines asymmetrischen 1,2-Diphenylethan-1,2-diamins nicht realisiert werden. In Folge dessen konnte auch das Hexafluorpyrazinophenazin-Derivat nicht als Leiteinheit für das Polymer verwendet werden.

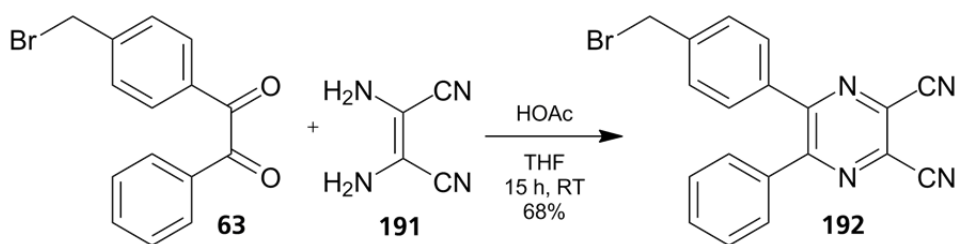
## 5.7. Synthese von Pyrazinacen-Derivaten

Eine weitere, vielversprechende Gruppe der *N*-Heteroacene sind die Pyrazinacene, bei denen fast alle CH-Gruppen des aromatischen Grundkörpers durch Stickstoff-Atome ausgetauscht worden sind. Deshalb sind sie weniger anfällig für Oxidations- und Dimerisierungsreaktionen.<sup>[213]</sup> Diese Moleküle eignen sich darüber hinaus aufgrund ihrer hohen Elektronenaffinität als *n*-Halbleiter in organischen Elektronik-Bauteilen.<sup>[317]</sup> Eine Möglichkeit, diese Pyrazinacene zu synthetisieren, ist die nukleophile Substitution zweier benachbarter Carbonitril-Gruppen durch ein *ortho*-Diaminobenzol. Dadurch wird ein *N,N'*-Dihydropyrazin-Ring **189** gebildet, der in einem zweiten Schritt zum Pyrazin **188** reduziert werden muss (Schema 5-74).



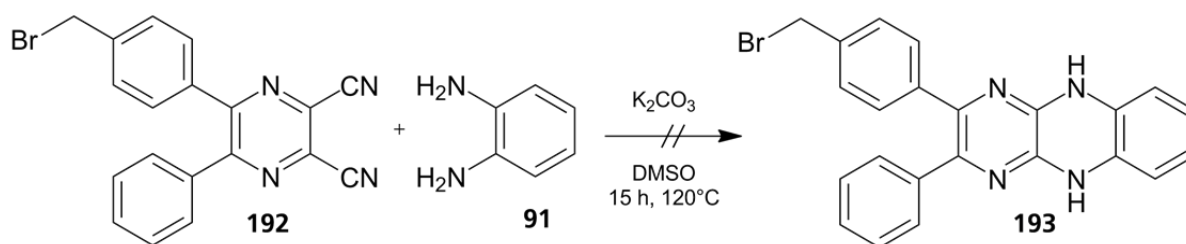
Schema 5-74: Retrosynthese eines Pyrazinacens **188**.

Um diesen Synthesepfad auf das Konzept dieser Arbeit zu übertragen, musste ein asymmetrisch funktionalisiertes Pyrazinodinitril hergestellt werden, das dann mit einem entsprechenden Diamin umgesetzt werden kann. Dabei darf die funktionelle Gruppe zur späteren Anbindung dieser Leiteinheit an das Polymer nicht beeinträchtigt werden. Dazu wurde im ersten Schritt die Kondensation des brommethylierten Diketons **63** mit Diaminomaleonitril **191** durchgeführt (Schema 5-75).



Schema 5-75: Synthese von 5-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-6-phenylpyrazin-2,3-dicarbonitril **192**.

Hier konnte das Produkt **192** nach Säulenchromatographie in 68%iger Ausbeute erhalten werden. Dieses sollte im nächsten Syntheseabschnitt nach ADACHI *et al.*<sup>[318]</sup> mithilfe von Kaliumcarbonat mit 1,2-Diaminobenzol **91** in einer Substitutionsreaktion verwendet werden (Schema 5-76).



Schema 5-76: Syntheseversuch zu 2-(4-(Brommethyl)phenyl)-3-phenyl-5,10-dihydropyrazino[2,3-*b*]chinoxalin **193**.

Allerdings konnte nach der Aufarbeitung der Reaktionsmischung kein Produkt isoliert werden. Stattdessen wurde eine Fraktion der chromatographischen Aufreinigung als die Verbindung **194** identifiziert. In Abbildung 5-15 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung zu sehen.

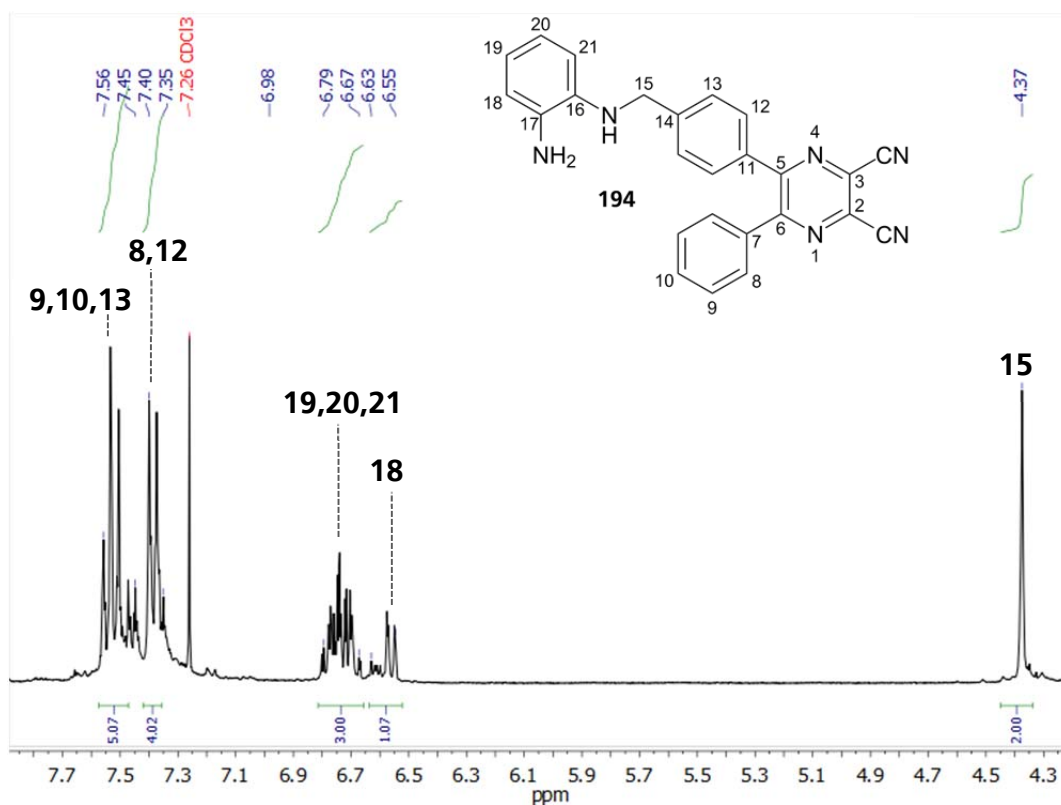
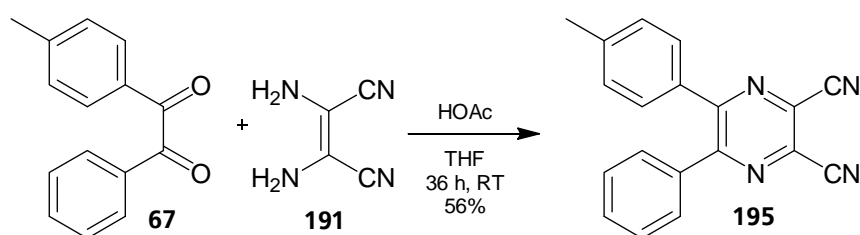


Abbildung 5-15: Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Verbindung **194** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Das isolierte Produkt **194** wurde über die Substitution der Brommethylfunktionalität durch eine Amino-Gruppe des Diaminobenzols gebildet. Da das Bromid eine gute Abgangsgruppe darstellt, erfolgte die Reaktion bei der hohen Temperatur von 120°C vermutlich bevorzugt gegenüber der Substitution der Carbonitril-Gruppen. Die Bildung von **194** wurde zusätzlich auch durch Massenspektrometrie nachgewiesen.

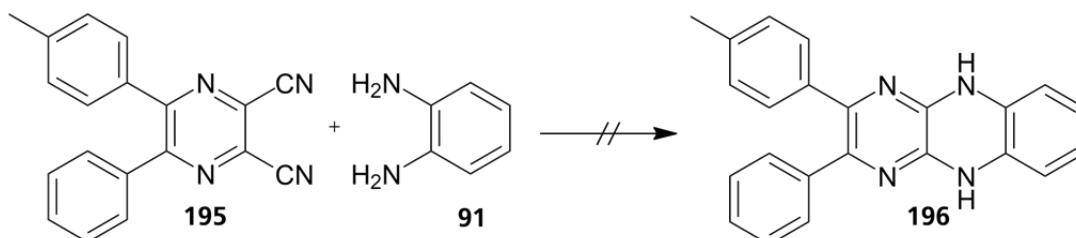
Als Konsequenz der vorherigen Reaktion wurde nun das Methyl-substituierte Pyrazindinitril **195** hergestellt (Schema 5-77). Die Synthese erfolgte ebenfalls durch saure Kondensation des entsprechenden Diketons **67** mit Diaminomaleonitril **191**.



Schema 5-77: Synthese von 5-(*p*-Tolyl)-6-phenylpyrazin-2,3-dicarbonitril **195**.

Hier konnte das Produkt nach Säulenchromatographie in 56%iger Ausbeute erhalten werden. Als nächstes sollte dann die Reaktion mit Diaminobenzol zum Pyrazinochinoxalin **196** erfolgen. Die Ergebnisse der verschiedenen Versuche zu dieser Reaktion sind in Tabelle 5-6 dargestellt.

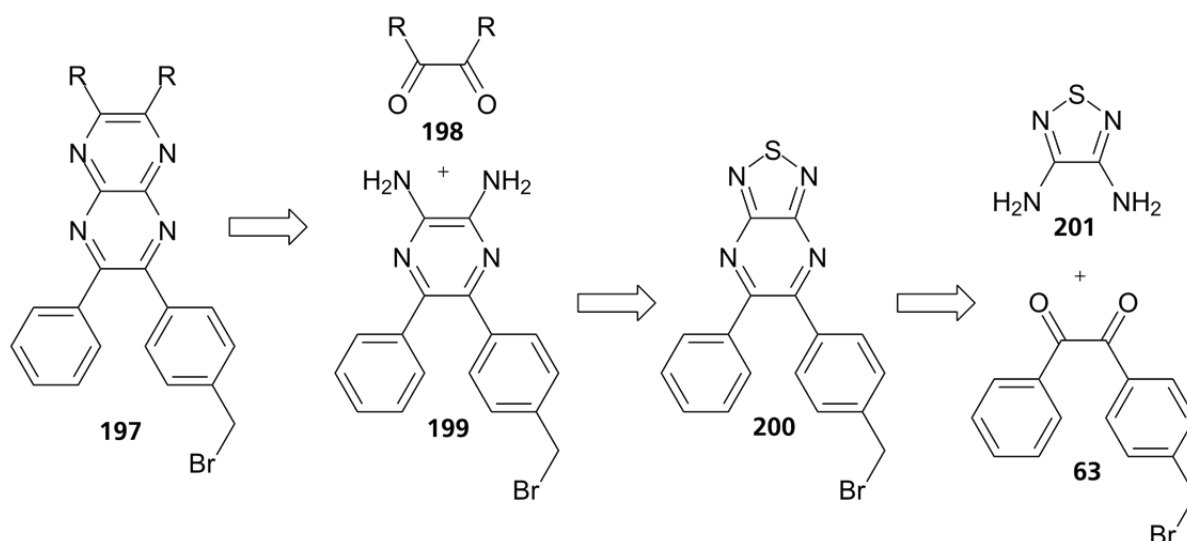
Tabelle 5-6: Reaktionsbedingungen zur Substitution mit Diaminobenzol am Dinitril **195**.



Reagenz	Bedingungen	Solvens	Literatur
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15 h, 120°C	DMSO	ADACHI <sup>[318]</sup>
/	6 d, 115°C	Pyridin	GUIRADO <sup>[319]</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15 h, 150°C	DMF	HE <sup>[216]</sup>
NaH	15 h, RT	THF	/

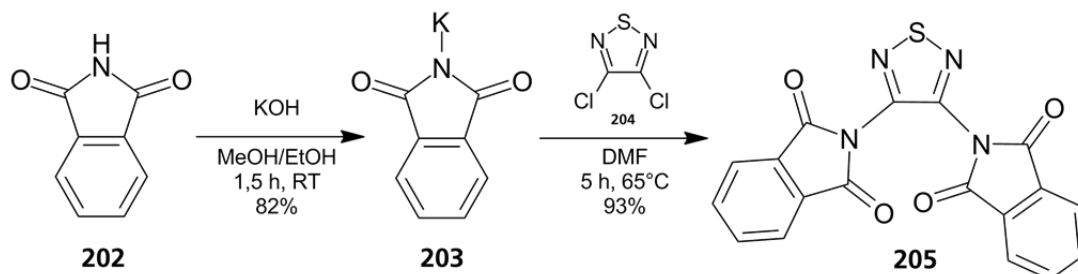
Leider führte auch in diesem Fall keiner der Reaktionswege zum Erfolg, obwohl ähnliche Reaktionen in der Literatur mit guten Ausbeuten durchgeführt worden sind.<sup>[319]</sup> Bei den Reaktionen mit Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat und Natriumhydrid konnte nur das Edukt Diaminobenzol teilweise zurück isoliert werden, sodass zur Vermutung steht, dass sich das

Dinitril-Edukt **195** unter Einwirkung der Reaktionsbedingungen zersetzt hatte. Damit konnte auch durch die Kondensation eines Pyrazindinitrils mit einem Diamin keine geeignete Leiteinheit synthetisiert werden. Als nächstes wurde die Synthese eines Pyrazinopyrazin-Derivats über 3,4-Diamino-1,2,5-thiadiazol **201** nach ADACHI<sup>[318]</sup> versucht. Dabei sollte dieser Baustein mit dem asymmetrisch funktionalisierten Diketon kondensiert und danach der Thiadiazol-Ring zum freien Diamin **199** aufgespalten werden. Dieses Diamin sollte dann erneut mit einem Diketon **198** umgesetzt werden, sodass das Pyrazinopyrazin **197** erhalten würden (Schema 5-78).



Schema 5-78: Retrosynthese eines Pyrazinopyrazinderivats **197**.

Dabei wurde 3,4-Diamino-1,2,5-thiadiazol **201** als Edukt benötigt, welches durch eine GABRIEL-Synthese mit 3,4-Dichlor-1,2,5-thiadiazol **204** und Kaliumphthalimid **203** hergestellt werden konnte. Für diese Reaktion wurde Kaliumphthalimid frisch aus Phthalimid **202** und Kaliumhydroxid nach der Literatur<sup>[320]</sup> hergestellt. Die Reaktion mit dem Dichlorid **204** wurde anschließend nach CARMACK<sup>[321]</sup> mit sehr guter Ausbeute durchgeführt (Schema 5-79).



Schema 5-79: Synthese von 3,4-Di(isoindol-1',3'-dion)-1,2,5-thiadiazol **205**.

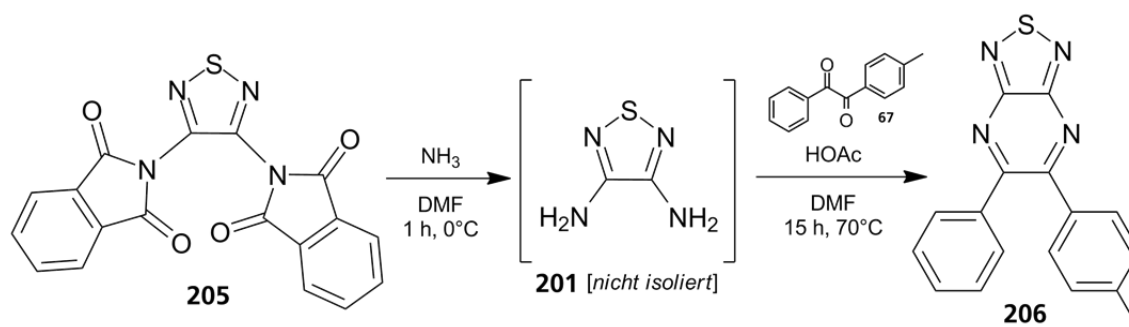
Als Nächstes sollte die Spaltung der Phthalimide zum freien Amin **201** erfolgen. Für diese Reaktion kann eine Vielzahl verschiedener Reagenzien eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurden Methylamin, Hydrazin und Ammoniak verwendet (Tabelle 5-7). Obwohl außer dem

Reagenz sowohl das Lösungsmittel als auch die Stöchiometrie variiert worden waren, führte keiner der Versuche zur Isolierung des Produkts 3,4-Diamino-1,2,5-thiadiazol **201**. Dabei sollte durch ein anderes Lösungsmittel das Reaktionsgleichgewicht durch Ausfällen des bei der Reaktion entstehenden Phthalimids auf die Produktseite verschoben werden. Durch einen Überschuss der Reagenzien sollte sichergestellt werden, dass die Spaltung der Phthalimid-Gruppen quantitativ abläuft.

Tabelle 5-7: Reaktionsbedingungen zur Amin-Freisetzung aus 3,4-Di(isoindol-1',3'-dion)-1,2,5-thiadiazol **201**.

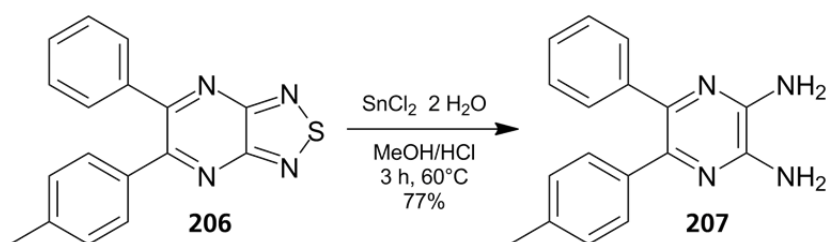
	Versuch	Reagenz	Äquivalente	Bedingungen	Solvens	Literatur
	1	MeNH <sub>2</sub>	20	14 h, RT	THF	WÜRTHNER <sup>[322]</sup>
	2	MeNH <sub>2</sub>	20	14 h, RT	CHCl <sub>3</sub>	i.A. an <sup>[322]</sup>
	3	MeNH <sub>2</sub>	60	15 h, RT	CHCl <sub>3</sub>	i.A. an <sup>[322]</sup>
	4	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	5	4 h, RT	CHCl <sub>3</sub>	BORRE <sup>[323]</sup>
	5	NH <sub>3,sol</sub>	50	15 h, RT	EtOH	MCCARTNEY <sup>[324]</sup>
	6	NH <sub>3,g</sub>	NH <sub>3</sub> -Atm.	1 h, 0°C → RT	DMF	ZHANG <sup>[325]</sup>

Stattdessen konnten in Abhängigkeit vom jeweiligen Reagenz nur verschiedene Phthalimid-Derivate als Zersetzungsprodukte isoliert werden. Lediglich das Massenspektrum des Versuchs Nr. 6 wies unter anderem ein Signal bei  $m/z = 116$  auf, welches dem Molekulargewicht des einfach geladenen Diaminothiadiazols zugeordnet werden kann. Das Produkt konnte aber nicht isoliert werden. Da aber von der Synthese des Diaminothiadiazols und dessen Reaktionen schon mehrfach in der Literatur<sup>[321, 326-327]</sup> berichtet wurde, wurden weitere Versuche zur Synthese durchgeführt. Unter der Vermutung, dass das Molekül zu instabil ist, um es unter den gegebenen Bedingungen zu charakterisieren, wurde das Diketon **67** direkt zur Reaktionsmischung hinzugegeben, um die nachfolgende Kondensation direkt in einem Schritt durchzuführen. In den ersten Versuchen konnte auch hier kein Produkt erhalten werden: Die durch die Einleitung von Ammoniak stark basische Reaktionsmischung lässt die Kondensation des Diketons mit dem Diamin nicht zu, da diese saure Reaktionsbedingungen benötigt. In Konsequenz dessen wurde nach der Freisetzung des Diamins mit Ammoniak die Reaktionsmischung mit entgaster Essigsäure sauer eingestellt und dann eine Lösung des Diketons in DMF zugegeben. Auf diese Art und Weise konnte das Thiadiazolopyrazin **206** in 33%iger Ausbeute erhalten werden (Schema 5-80).



Schema 5-80: Synthese von 5-Phenyl-6-(*p*-tolyl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*b*]pyrazin **206**.

Das durch Säulenchromatographie gereinigte Produkt wurde massenspektrometrisch und  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Bei dieser Reaktion war zu beachten, dass nur die Verwendung des Methyl-substituierten Diketons zur Produktbildung führte, die des Brommethyl-substituierten hingegen nicht, da bei dieser funktionellen Gruppe unter den Reaktionsbedingungen Nebenreaktionen auftraten. Im Anschluss erfolgte die Spaltung des Thiadiazols **206** zum freien Diamin **207** mittels Zinn(II)-chlorid nach SATO<sup>[237]</sup> (Schema 5-81).



Schema 5-81: Synthese von 5-Phenyl-6-(*p*-tolyl)pyrazin-2,3-diamin **207**.

Das Diamin wurde durch Kristallisation aus Methanol gereinigt und  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert. Im Folgenden sollte dieses Diamin mit verschiedenen Diketonen zu Pyrazinacenen kondensiert werden. Dazu wurden Phenanthrendion **209**, Benzil **210** und 4,4'-Difluorbenzil **211** verwendet, wobei alle Reaktionen in THF unter Zugabe von Essigsäure durchgeführt wurden (Tabelle 5-8).

Das Produkt **212** der Kondensation mit Phenanthrendion konnte aufgrund seiner äußerst geringen Löslichkeit ausschließlich durch das Massenspektrum nachgewiesen werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte nur Verunreinigungen, da das Produkt in den verfügbaren Lösungsmitteln nicht löslich war. Dementsprechend konnten die Reinheit und damit auch die Ausbeute des Produkts nicht bestimmt werden.

Tabelle 5-8: Kondensationen von Diamin **207** mit verschiedenen Diketonen **209** - **211**.

Diketon	Bedingungen	Ausbeute	Produkt
 209	RT → 70°C 15 h, 4 d	n.b.	 212
 210	70°C 5 d	7,10%	 213
 211	70°C 5 d	5,05%	 214

Die Pyrazinopyrazine, die aus den Kondensationen mit Benzil **210** und 4,4'-Difluorbenzil **211** resultierten, konnten durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie in Fraktionen der säulenchromatographischen Aufarbeitung identifiziert werden, die außerdem 14% bzw. 16% unbestimmte Verunreinigungen enthalten. Auch die Massenspektren der beiden Fraktionen wiesen die Molekülionenpeaks der beiden Verbindungen **213** und **214** bei  $m/z = 450$  bzw.  $486$  auf. Somit konnten diese Reaktionen bedingt als erfolgreich bewertet werden. In zukünftigen Arbeiten sollte dieser vielversprechende Ansatz weiterhin verfolgt werden, besonders in Hinblick auf die Optimierung der Reaktionsbedingungen der Kondensation von 5-Phenyl-6-(*p*-tolyl)pyrazin-2,3-diamin **207** mit den verschiedenen Diketonen. Da hier trotz der langen Reaktionszeit nur ein geringer Umsatz festgestellt wurde, sollte ein Lösungsmittelwechsel in Betracht gezogen werden. Dies könnte einerseits eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ermöglichen, andererseits könnte durch ein unpolareres Lösungsmittel das Produkt zur Präzipitation aus der Reaktionsmischung gebracht werden, was die Gleichgewichtslage der Reaktion zur Produktseite hin verschieben würde. Auch erfolgsversprechend könnte die Zugabe eines basischen Reagenz anstelle von Essigsäure zur Reaktionsmischung sein, um die Amino-Gruppen zu deprotonieren und so ihre Reaktivität zu erhöhen. Trotz der verschiedenen Möglichkeiten wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt, da die Produkte nur in



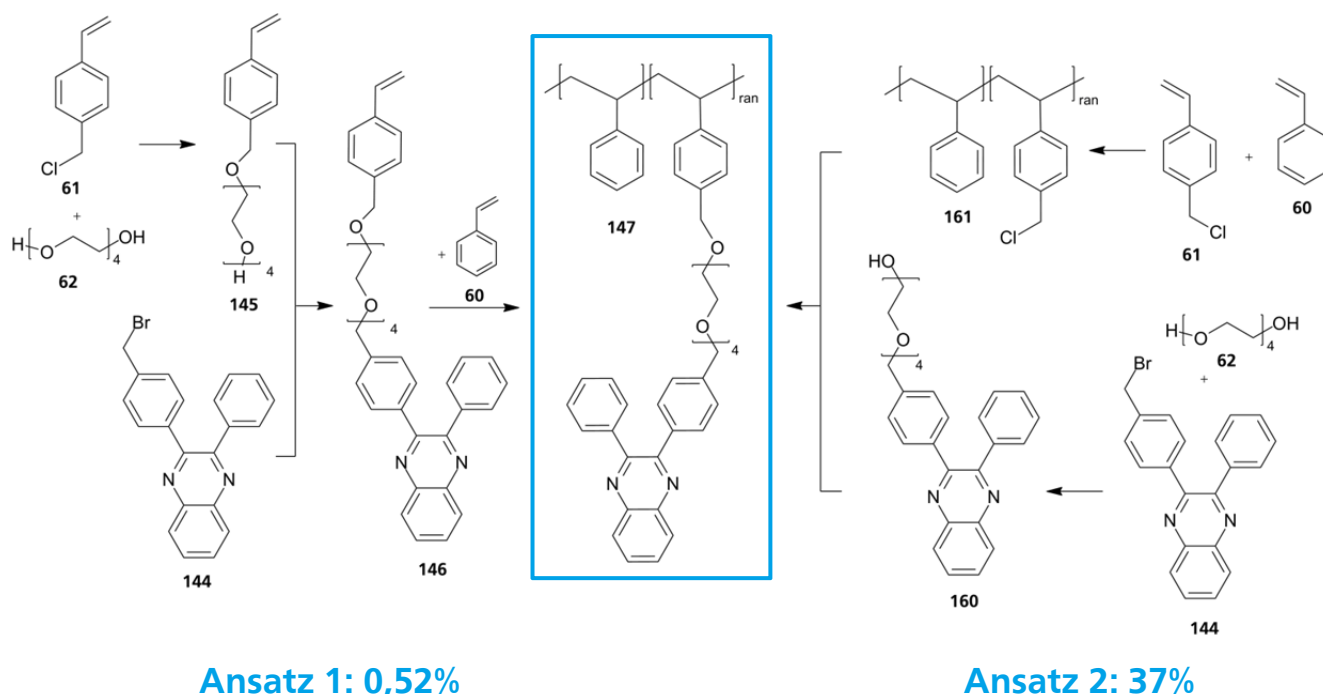
---

wenigen Milligramm Substanz vorlagen und sich säulenchromatographisch nicht aufreinigen ließen. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es prinzipiell gelungen ist, einen Syntheseweg für eine neue Leitstruktur zu etablieren. Aufbauend auf diese Grundlage könnte in weiteren Arbeiten das Ziel eines funktionalen, stabilen Polymers mit *N*-Heteroacetyl-Seitenketten erreicht werden.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung eines *N*-Heteroacen-funktionalisierten Polymers im Hinblick auf die Verwendung als Halbleitermaterial in organischen Feldeffekt-Transistoren. Dabei sollten verschiedene Synthesewege zur Herstellung der einzelnen Komponenten des Monomers als Zielmolekül durchgeführt und in Bezug auf ihre Ausbeute, Reinheit und Praktikabilität evaluiert werden. Die Synthese der Leiteinheit sollte hier im Vordergrund stehen, da die Herstellung von asymmetrisch funktionalisierten *N*-Heteroacenen eine besondere Herausforderung darstellt.

Zur Etablierung einer praktikablen Synthese für das anvisierte Polymer wurde in dieser Arbeit nach dem in der Zielstellung vorgegebenen Konzept das Chinoxalin-Polymer **147** mit einer kleineren stabileren Heteroacen-Einheit hergestellt. Dazu wurde zuerst das entsprechende Monomer **146** hergestellt, das anschließend in einer freien radikalischen Polymerisation mit Styrol umgesetzt wurde. Da hier aber nur geringe Ausbeuten erreicht werden konnten, wurde ein zweites Konzept erarbeitet, wobei das Chinoxalin **144** erst mit dem Spacer **62** verbunden und dann mittels einer polymeranalogen Umsetzung an das Polymer **161** angebracht wurde (Schema 6-1).

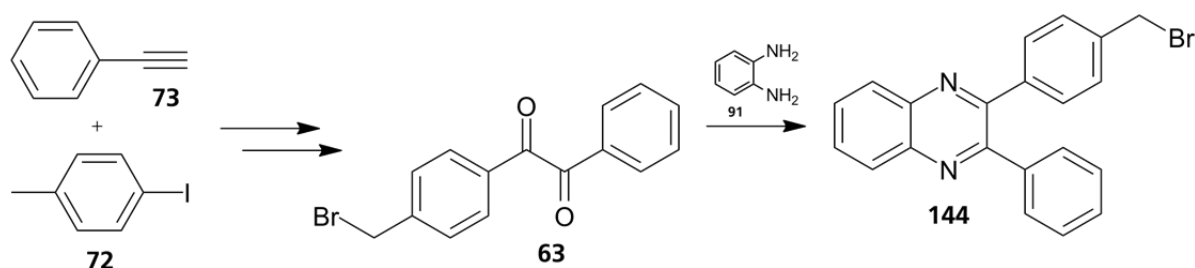


Schema 6-1: Zwei verschiedene Synthesewege zum Zielpolymer **147**.

Ausgehend von dem brommethylierten Chinoxalin **144** konnte das Polymer **147** nach Ansatz 1 aber nur mit einer Gesamtausbeute von 0,52% über drei Stufen erhalten werden. Dies liegt

vor allem in der schlechten Ausbeute der Polymerisation (2,35%) begründet. Nach Ansatz 2 lag die Ausbeute hingegen bei 37%, wobei zu erwarten ist, dass mit der Optimierung der Reaktionsbedingungen der polymeranaloge Umsetzung dieser Wert deutlich verbessert werden kann. Bei Ansatz 2 sind die milderen Reaktionsbedingungen und das späte Einführen der Leiteinheit auch besser geeignet für die Verwendung von größeren *N*-Heteroacenen, da diese anfällig gegenüber Oxidation und Dimerisierung sind. Bei der umfassenden Charakterisierung des erhaltenen Polymers wurde festgestellt, dass die elektronischen Eigenschaften der Leiteinheit durch die Anbindung an das Polymer nicht verändert werden. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die Funktionalität des Materials als Halbleiter.

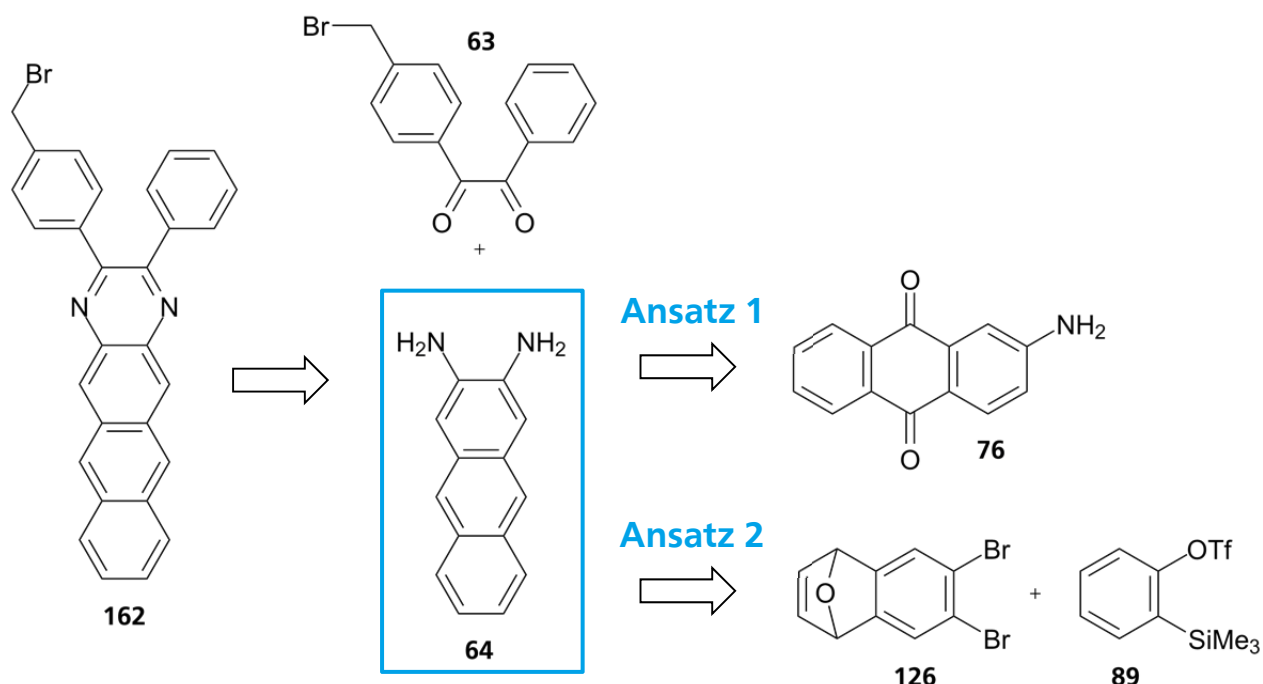
Für die Synthese der Chinoxalin-Derivate wird neben einem geeigneten Diamin ein asymmetrisch funktionalisiertes Diketon benötigt. Hier wurde im Verlauf dieser Arbeit ein *para*-Brommethyl-substituiertes Diphenylethandion **63** mit einer Ausbeute von 43% über drei Stufen synthetisiert und mit Diaminobenzol in 96%iger Ausbeute zum entsprechenden Chinoxalin **144** umgesetzt (Schema 6-2).



Schema 6-2: Synthese der *para*- und *meta*-substituierten Diketon- und Chinoxalin-Komponenten.

Da es aber im Folgenden zu Problemen bei der WILLIAMSONSCHEN Ethersynthese mit dem Linker **145** kam, wurde über dieselbe Reaktionssequenz ein *meta*-Brommethyl-substituiertes Diphenylethandion **154** mit einer Ausbeute von 43% über drei Stufen hergestellt und zum korrespondierenden Chinoxalin **157** umgesetzt (77%). Allerdings konnte durch die Änderung des Substitutionsmusters keine Verbesserung des Umsatzes der Veretherung erzielt werden. Deshalb wurde aufgrund der besseren Ausbeute und höheren Reinheit der Verbindung in nachfolgenden Synthesen weiter das *para*-substituierte Diketon verwendet.

Zur Übertragung des Synthesekonzepts auf größere *N*-Heteroacene ist ein Diamin mit einem größeren, aromatischen System erforderlich. Für die Synthese des Naphthochinoxalins **162** wird in Konsequenz das 2,3-Diaminoanthracen **64** benötigt, welches in dieser Arbeit durch zwei verschiedene Reaktionswege hergestellt werden konnte (Schema 6-3).



Schema 6-3: Synthese von 2,3-Diaminoanthracen **64** ausgehend von 2-Aminoanthrachinon oder durch DA-Reaktionen.

Im ersten Ansatz konnte das Produkt durch Nitrierung des 2-Aminoanthrachinons **76** und nachfolgender Reduktion der Nitro- und Keto-Gruppen mit einer Ausbeute von 22% über fünf Stufen erhalten werden. Dabei ist besonders die Reduktion des Anthrachinons zum Anthracen hervor zu heben, die in Anlehnung an SWAGER *et al.*<sup>[240]</sup> mit 98%iger Ausbeute durchgeführt werden konnte. Der zweite Ansatz basiert auf einer *retro*-DIELS-ALDER/DIELS-ALDER-Reaktionssequenz, bei der das 2,3-Dibromepoxyanthracen **130** in einer sehr guten Ausbeute von 95% erhalten werden konnte. Über die Einführung der Amino-Substituenten durch BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung konnte das Zielmolekül **64** schließlich in 53%iger Ausbeute über vier Stufen erhalten werden. Dieser Reaktionsweg weist nicht nur eine deutlich bessere Ausbeute auf, sondern verzichtet auch auf den Einsatz des kanzerogenen Lösungsmittels Nitrobenzol, das bei Ansatz 1 mehrmals zum Einsatz kommen musste. Damit konnte in dieser Arbeit eine Literatur-unbekannte Synthesesequenz zur Herstellung von 2,3-Diaminoanthracen erarbeitet werden. Weiterhin konnte diese *retro*-DIELS-ALDER/DIELS-ALDER-Reaktionssequenz auch auf drei weitere 2,3-substituierte Acene **131**, **140** und **143** angewendet werden, die so erstmals in guten Ausbeuten hergestellt werden konnten (Abbildung 6-1).

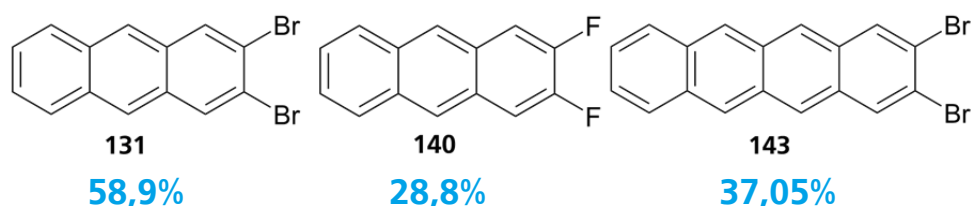
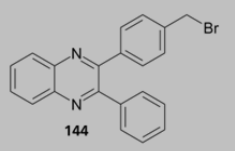
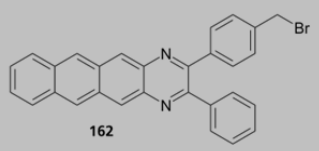
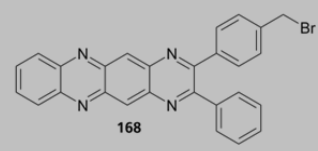


Abbildung 6-1: Struktur und Gesamtausbeute über zwei Stufen der durch DIELS-ALDER-Reaktionen hergestellten Acene.

Nach der erfolgreichen Synthese des 2,3-Diaminoanthracens **64** wurde es mit dem asymmetrischen Diketon **63** zum Naphthochinoxalin **162** umgesetzt. Dieses konnte in einer guten Ausbeute von 61% erhalten und umfassend charakterisiert werden. Es gelang aber nicht, das Naphthochinoxalin über die Brommethyl-Funktionalität mit TEG oder dem Linker zu verknüpfen, wofür die Labilität des Materials verantwortlich ist. Da nach KOLMER-ANDERL<sup>[198]</sup> besonders die 6,11-Position des Naphthochinoxalins anfällig für Oxidation und Dimerisierung ist, wurde das Brommethyl-substituierte Anthrachinon-Derivat **165** synthetisiert (83% Ausbeute). Hier gelang es zwar, den Spacer am Molekül anzubringen, jedoch nur in geringen Ausbeuten und mit unzufrieden stellender Reinheit. Danach sollte die polymeranaloge Umsetzung erfolgen. Belegt durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie konnte aber nur ein extrem uneinheitliches Produkt erhalten werden, das für eine Anwendung als Halbleiter nicht geeignet ist. Deshalb wurde dann das Pyrazinophenazin-Derivat **168** synthetisiert (31%) und charakterisiert. Wie erwartet wird die LUMO-Lage mit zunehmender Größe des aromatischen Systems und erhöhter Stickstoff-Substitution abgesenkt (Tabelle 6-1).

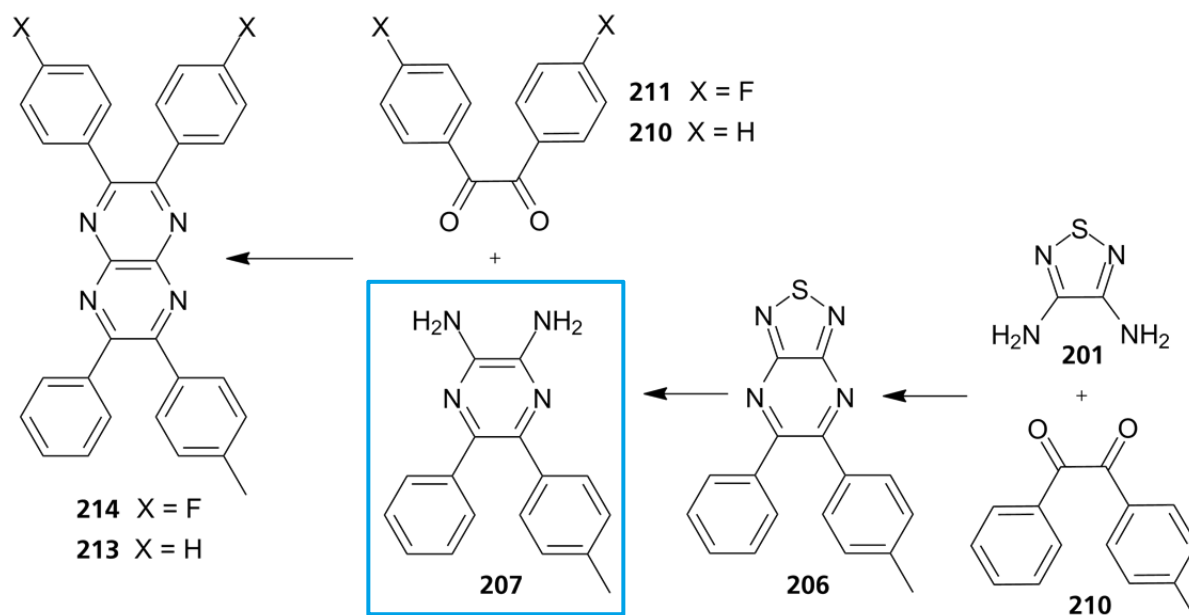
Tabelle 6-1: Grenzorbital-Lagen der hergestellten *N*-Heteroacene.

	 144	 162	 168
$E_{LUMO}$ [eV]	-2,73	-3,22	-3,59
$E_{HOMO}$ [eV]	-5,90	-5,45	-5,88
$\Delta E$ [eV]	3,17	2,23	2,29

Leider konnte auch mit dem Pyrazinophenazin **168** die Ethersynthese mit Linker oder TEG nicht erfolgreich durchgeführt werden. Dabei konnte, wie bei den vorherigen Versuchen auch, nur die Alkohol-Komponente und Zersetzungsprodukte des Heteroacens isoliert werden. Infolgedessen musste die molekulare Struktur der Leiteinheit überdacht werden, da diese sich selbst als Tetraazaacen nicht als stabil genug erwiesen hatte.

Aus diesem Grund wurde als alternative Möglichkeit zum Aufbau von Azaacene die Kondensation von 3,4-Diamino-1,2,5-thiadiazol **201** mit geeigneten Diketonen durchgeführt. Nach aufwendiger Optimierungsarbeit konnte in dieser Arbeit erfolgreich die Synthesesequenz

zu 2,3,6-Triphenyl-7-(*p*-tolyl)-pyrazino[2,3-*b*]pyrazin **213** und dem 2,3-*bis*-(*p*-Fluorphenyl)-Derivat **214** dieser Verbindung über fünf Stufen durchgeführt werden (Schema 6-4).



Schema 6-4: Synthese zu 2,3,6-Triphenyl-7-(*p*-tolyl)pyrazino[2,3-*b*]pyrazin **213** und dem 2,3-*bis*-(*p*-Fluorphenyl)-Derivat **214**.

Dabei konnte das 5-Phenyl-6-(*p*-tolyl)pyrazin-2,3-diamin **207** als Produkt der vorletzten Stufe in 19%iger Gesamtausbeute über vier Stufen ausgehend von Phthalimid **202** erhalten werden. Der letzte Reaktionsschritt ergab die Pyrazinopyrazin-Derivate aber nur in 7%iger bzw. 5%iger Ausbeute und unzufrieden stellender Reinheit. Dies unterband letztlich die weitere Verwendung dieser Verbindungen in dieser Arbeit. Hier könnte in zukünftigen Arbeiten durch Optimierung der Reaktionsbedingungen vermutlich eine deutliche Verbesserung in beiden Punkten erzielt werden.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass es in dieser Arbeit gelungen ist, die Synthese eines funktionalen Chinoxalin-Monomers **146** zu etablieren. Dabei kann die verwendete, kleine Leiteinheit einfach durch die Variation des entsprechenden Diamins ausgetauscht werden. Auch der Zugang zu einem Copolymer mit Styrol wurde in diesem Zusammenhang durch polymeranaloge Umsetzung eröffnet. Hier kann der Anteil der funktionellen Einheit am Polymer einfach durch die Zusammensetzung des Copolymer-Edukts gesteuert werden. Das erhaltene Polymer zeigte gute Materialeigenschaften: einfache Fällung in Methanol oder Hexan, gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und eine niedrige Glasübergangstemperatur. Des Weiteren konnte durch Cyclovoltammetrie-Messungen gezeigt werden, dass die Anbindung an das Polymer keinen Einfluss auf die elektronischen

Eigenschaften der Leiteinheit hat, was eine wichtige Voraussetzung für die Verwendung des Materials als Halbleiter ist. In vielen weitergehenden Versuchen konnte in dieser Arbeit schließlich auch die Synthese zweier asymmetrisch funktionalisierter Pyrazinacene erarbeitet werden, die mit etwas Optimierung in wenigen Syntheseschritten an das bereits vorgestellte Copolymer angebunden werden könnten. Auch könnte durch Verwendung geeigneter Kondensationspartner (Abbildung 6-2) in Kombination mit 5-Phenyl-6-(*p*-tolyl)pyrazin-2,3-diamin **207** die Herstellung größerer, anellierter Pyrazinsysteme gelingen.

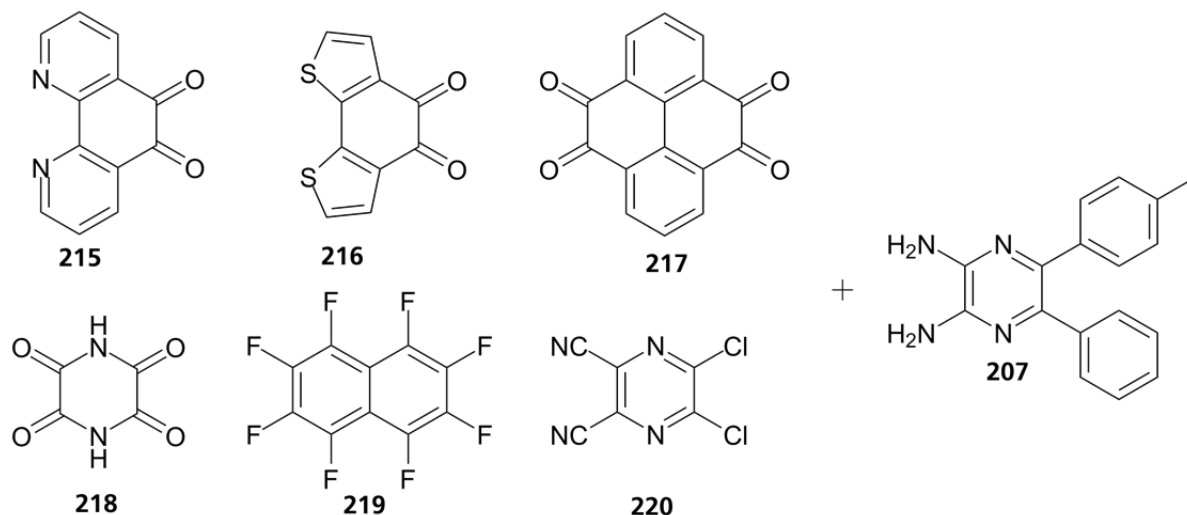


Abbildung 6-2: Strukturformeln geeigneter Kondensationspartner für das Pyrazindiamin **207**.

Die Diketonbausteine **215** bis **218** könnten klassisch durch sauer katalysierte Kondensation umgesetzt werden, die halogenierten Reaktionspartner **219** und **220** durch nukleophile Substitution des Amins am Aromaten. Die Tetraketone **217** und **218** bieten außerdem die Möglichkeit, das aromatische System durch Reaktion mit einem zweiten Amin bedeutend zu erweitern. Infolgedessen wurde in dieser Arbeit mit der Synthese des 5-Phenyl-6-(*p*-tolyl)-pyrazin-2,3-diamins **207** ein vielseitiger Baustein für die Herstellung großer *N*-Heteroacene gefunden.

---

## 7. Experimentalteil

---

### 7.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Fisher Scientific, Acros, ABCR, TCI und Sigma-Aldrich bezogen und, falls nicht weiter angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die absolutierten Lösungsmittel THF und Toluol wurden unter Stickstoffatmosphäre über Natrium getrocknet, destilliert und durch mehrmaliges Einfrieren, Evakuieren und Begasen unter Schutzgas gesetzt. Bei THF wurde beim Trocknen Benzophenon als Indikator verwendet. Alle weiteren, wasserfreien Lösungsmittel wurden von der Firma Acros bezogen und über Molsieb gelagert. Für Reaktionen unter Inertbedingungen wurde die Schlenktechnik verwendet, wobei als Schutzgas Argon der Qualität 5,0 eingesetzt wurde. Für die NMR-Messungen wurden deuterierte Lösungsmittel der Firma Sigma-Aldrich verwendet.

Zur Bestimmung der analytischen Daten wurden die folgenden Geräte verwendet:

- **NMR-Spektroskopie:** Für die NMR-Messungen wurden ein 300 MHz (Avance-II, Avance-III) und ein 500 MHz (DRX 500) Spektrometer der Firma Bruker BioSpin verwendet. Dabei werden die  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen jeweils bei 300 K und bei 300 bzw. 500 MHz und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen bei 75 bzw. 125 MHz durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen werden in *parts per million* (ppm) angegeben. Die Protonensignale sind relativ zum Literaturwert des Protonenrestsignals des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels angegeben. Die Aufspaltung der einzelnen Signale sind mit *s* (Singulett), *d* (Dublett), *dd* (Dublett von Dublett), *t* (Triplett) und *m* (Multiplett) beschrieben.
- **Säulenchromatographie:** Als feste Phase wurde das Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 40-63  $\mu\text{m}$  der Firma Machery Nagel verwendet. Als mobile Phase wurden die angegebenen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische verwendet.
- **Dünnschichtchromatographie (DC):** Alle Dünnschichtchromatographien wurden auf Kieselgelplatten 60 F<sup>254</sup> der Firma Merck KGaA durchgeführt. Die Chromatogramme wurden unter einer UV-Lampe (254, 366 nm) untersucht.
- **Infrarotspektroskopie (IR):** Die IR-Messungen wurden als KBr-Presslinge auf dem FTIR-Spektrometer Paragon 1000 der Firma Perkin Elmer LAS GmbH durchgeführt. Die



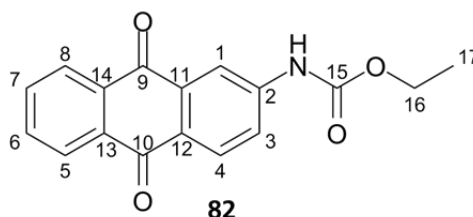
---

ATIR-Messungen wurden als Film mit einem FTIR-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer des Typs „Spectrum One“ mit einer ATR-Einheit aufgenommen.

- **Massenspektrometrie (MS):** Die EI-Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 95 Spektrometer mit EI-Ionisierung aufgenommen. ESI-MS-Spektren wurden an einem Impact II, Quadrupol-Time-of-Flight Massenspektrometer der Firma Bruker erhalten.
- **UV-Vis-Spektroskopie:** Die UV-Vis-Spektren wurden in 0,01 mmol/L Lösungen der Verbindungen in THF (HPLC Qualität) an einem Einstrahl-Spektrometer (TIDAS II) von der Firma J&M Analytische Meß-und Regeltechnik aufgenommen.
- **Cyclovoltammetrie (CV):** Die Cyclovoltammetrie wurde in 0,1 M Lösungen aus Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat in trockenem THF durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Glas-Kohlenstoffelektrode, als Gegenelektrode ein Platin-Draht und als Quasireferenz-Elektrode ein Silber-Draht verwendet. Die Messung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre mittels eines VMP2 der Firma Princeton Applied Research bei einer Vorschubgeschwindigkeit von -20 mV/s. Als interner Standard wurde Ferrocen verwendet.
- **Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC):** Die Messungen wurden auf einem DSC1-Gerät der Firma Mettler Toledo erstellt mit einer Heizrate von 10 K/min, wobei jeweils zwei Messzyklen durchgeführt wurden.
- **Gelpermeationschromatographie (GPC):** GPC-Messungen wurden mit THF als mobiler Phase (1 mL/min) auf einem SDV-Säulenset von Polymer Standard Service, Mainz (SDV 1000, SDV 10000, SDV 1000000) bei 30°C durchgeführt. Die Kalibration wurde mit PS-Standards derselben Firma erstellt. Für die Messungen in DMF (1 mL/min) wurde ebenfalls ein Säulenset von PSS verwendet (GRAM Vorsäule, GRAM 30 Å, 2·GRAM 1000 Å), kalibriert mit acht Punkte Polymethylmethacrylat-Standards niedriger Polydispersität.

## 7.2. Synthese von 2,3-Diaminoanthracen ausgehend von 2-Aminoanthrachinon

### 7.2.1. Synthese von 2-Ethoxyamidoanthrachinon

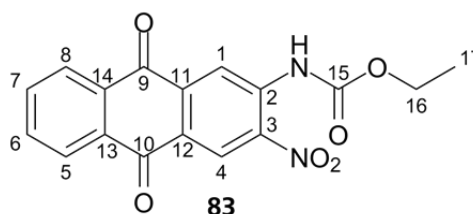


P005, 027, 036

In einem 2-L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 110 g (0,472 mol, 1 Äq.) 2-Aminoanthrachinon mit 830 mL Nitrobenzol versetzt. Dann werden 59 mL (0,619 mol, 1,3 Äq.) Ethylchlorformiat zugegeben. Es wird auf 150°C erhitzt und eine Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf RT gekühlt und filtriert. Der Rückstand wird mit Aceton gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Es werden 126,88 g (0,430 mol, 91%) des Produkts erhalten.

MS (EI):  $m/z = 295$  ( $[M]^+$ ).

### 7.2.2. Synthese von 2-Ethoxyamido-3-nitroanthrachinon



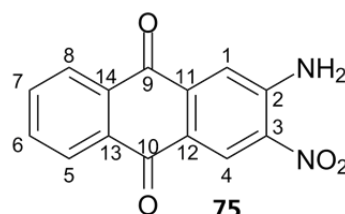
P006, 038, 040

In einem 2-L-Dreihalskolben werden 126,80 g (0,430 mol, 1 Äq.) 2-Ethoxyamidoanthrachinon **82** in 627 mL konz. Schwefelsäure gelöst und im Eisbad auf 0°C gekühlt. 31 mL konz. Salpetersäure werden im Eisbad gekühlt und mit 313 mL konz. Schwefelsäure versetzt. Die Nitriersäure wird langsam unter starkem Rühren zur Reaktionsmischung getropft und zwei Stunden bei 0°C gerührt. Anschließend wird diese auf 4 L eines Eis-Wasser-Gemischs gegeben und der dabei entstehende braune Feststoff abfiltriert und getrocknet. Das Rohprodukt wird aus 750 mL Nitrobenzol kristallisiert und mit Aceton gewaschen. Es werden 39,63 g (0,117 mol, 27%) des Produkts erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 1,33 – 1,37 (t, H-17, 3 H); 4,27 – 4,34 (q, H-16, 2 H); 7,86 – 7,89 (m, H-5,8, 2 H); 8,28 – 8,32 (m, H-6,7, 2 H); 8,94 (s, H-1, 1 H); 9,32 (s, H-4, 1 H); 9,87 (s, H-11, 1 H).

MS (EI): m/z = 340 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.2.3. Synthese von 2-Amino-3-nitroanthrachinon



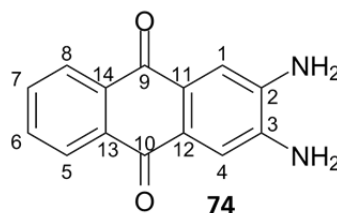
P009

In einem 500-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 39,63 g (0,117 mol, 1 Äq.) 2-Ethoxyamido-3-nitroanthrachinon **83** in 194 mL (358 g) konz. Schwefelsäure und 35,8 mL Wasser gelöst. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei 110°C refluxiert und nach dem Abkühlen auf RT auf ein Eis-Wasser-Gemisch gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 67,27 g des dunkelroten Produkts erhalten, wobei Restfeuchte im Produkt vorhanden ist.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 7,75 (s, H-1, 1 H); 7,81 – 7,88 (m, H-5,8, 2 H); 8,22 - 8,29 (m, H-6,7, 2 H); 8,94 (s, H-4, 1 H).

MS (EI): m/z = 268 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.2.4. Synthese von 2,3-Diaminoanthrachinon



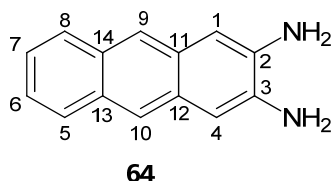
Es werden 67,27 g 2-Amino-3-nitroanthrachinon **75** (als Ausbeute erhalten von 39,63 g (0,117 mol) 2-Ethoxyamido-3-nitroanthrachinon **83**) in einem 2 L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter in 250 mL Wasser suspendiert. 93,86 g (0,39 mol, 3,34 Äq.) Natriumsulfid Nonahydrat werden in 250 mL Wasser gelöst, in den Tropftrichter überführt und bei 90°C zur Reaktionsmischung getropft. Nach beendeter Zugabe wird eine Stunde bei 90°C gerührt und anschließend auf RT abkühlen gelassen. Der braun-rote Niederschlag wird

abfiltriert und getrocknet. Es werden 25,40 g (0,107 mol) Produkt erhalten. Die Ausbeute über zwei Stufen beträgt 91%.

**<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7,36 (s, H-1,4; 2 H); 7,64 – 7,67 (q, H-5,8, 2 H); 8,11 – 8,14 (q, H-6,7, 2 H).

**MS (EI):**  $m/z$  = 238 ( $[M]^+$ ).

#### 7.2.5. Synthese von 2,3-Diaminoanthracen



##### 6.2.5.1. Synthese mit Zink/Kupfersulfat

In einem 4-L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 25,40 g (107 mmol, 1 Äq.) 2,3-Diaminoanthrachinon **74** in 2,07 L fünfprozentiger Natronlauge suspendiert und auf 160°C erhitzt. Währenddessen werden 1,55 g (6,2 mmol, 0,058 Äq.) Kupfersulfat Pentahydrat in 152 mL Wasser gelöst, auf 217,8 g (3329 mmol, 31 Äq.) Zinkpulver gegeben und 10 min bei RT gerührt. Ab 100°C wird die Zn/CuSO<sub>4</sub>-Suspension zur Reaktionsmischung gegeben und 19 h bei 160°C gerührt. Danach wird heiß filtriert und der Rückstand getrocknet. Das Rohprodukt wird in THF gelöst, filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Der resultierende Feststoff wird mehrmals aus Toluol kristallisiert. Es werden 1,2 g (5,76 mmol, 5,38%) des Produkts als goldene Plättchen erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 4,55 (s, NH<sub>2</sub>, 4 H); 6,98 (s, H-1,4, 2 H); 7,14 – 7,17 (q, H-5,8, 2 H); 7,72 – 7,75 (q, H-6,7, 2 H); 7,90 (s, H-9,10, 2 H).

**MS (EI):**  $m/z$  = 208 ( $[M]^+$ ).

##### 6.2.5.2. Synthese mit Natriumborhydrid

P147, 148, 153

In Anlehnung an die Literatur<sup>[240]</sup> werden 0,49 g (2,06 mmol, 1 Äq.) 2,3-Diaminoanthrachinon **74** unter Stickstoff-Atmosphäre vorgelegt und in 20 mL trockenem Isopropanol suspendiert. Es werden 0,85 g (22,47 mmol, 11 Äq.) Natriumborhydrid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 24 Stunden refluxiert. Dann wird auf RT abgekühlt, mit 20 mL

Wasser gequenchet und für eine Stunde gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum über Nacht getrocknet. Es werden 0,44 g (2,01 mmol, 98%) eines hellgrünen Feststoffs erhalten.

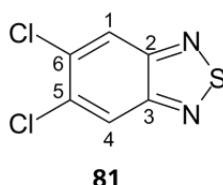
<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 4,53 (s, NH<sub>2</sub>, 4 H); 6,99 (s, H-1,4, 2 H); 7,15 - 7,17 (dd, H-5,8, 2 H); 7,73 - 7,75 (dd, H-6,7, 2 H); 7,90 (s, H-9,10, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 107,45 (C-1,4); 122,36 (C-9,10); 123,68 (C-5,8); 128,17 (C-6,7); 130,79 (C-11,12); 131,13 (C-13,14); 139,77 (C-2,3).

MS (ESI): m/z = 208 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3. Synthese von 2,3-Diaminoanthracen durch DIELS-ALDER-Reaktionen

#### 7.3.1. Synthese von 5,6-Dichlorbenzo[1,2,5-c]thiadiazol



P007

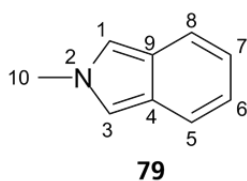
Es werden 500 mg (2,82 mmol, 1 Äq.) 4,5 Dichlor-1,2-phenylendiamin unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und mit 20 mL trockenem Dichlormethan und 1,57 mL (1,15 g, 11,32 mmol, 4 Äq.) trockenem Triethylamin versetzt. Dann werden langsam 0,82 mL (1,34 g, 11,32 mmol, 4 Äq.) Thionylchlorid zugetropft und 20 Stunden refluxiert. Die Reaktionsmischung wird auf RT abgekühlt, vorsichtig mit Wasser gequenchet und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit 100% Chloroform aufgereinigt, sodass 400 mg des Produkts (1,95 mmol, 69%) erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8,19 (s, H-1,4, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 121,47 (C-1,4); 135,25 (C-5,6); 153,05 (C-2,3).

MS (EI): m/z = 205 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3.2. Synthese von 2-Methylisoindol



P012, 024, 052, 053, 092

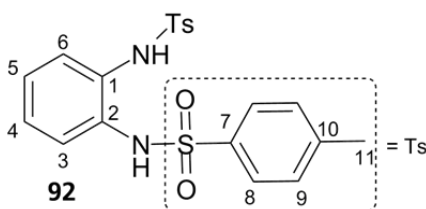
In Anlehnung an die Literatur<sup>[245]</sup> wird zu einer Lösung aus 1,32 g (5 mmol, 1 Äq.) 1,2-bis(Brommethyl)benzol in 17 mL absolutiertem Diethylether unter Argon-Atmosphäre vorsichtig eine Lösung aus 3 mL absolutiertem Ether und 0,57 mL (0,51 g, 11 mmol, 2,2 Äq.) Methylhydrazin getropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird vom entstandenen Feststoff abdekantiert. Der Feststoff wird zusammen mit 3,5 g (8,95 mmol, 1,79 Äq.) Kaliumhydroxid in einen Sublimationsfinger überführt und langsam unter Vakuum auf 120°C erhitzt. Nach beendeter Sublimation des Produkts werden 0,45 g (3,46 mmol, 69%) des farblosen Produkts erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 3,99 (s, H-10, 3 H); 6,93 – 6,95 (q, H-6,7, 2 H); 7,05 (s, H-1,3, 2 H); 7,52 – 7,54 (q, H-5,8, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 37,59 (C-10); 111,80 (C-1,3); 119,44 (C-5,8); 120,71 (C-6,7); 124,74 (C-4,9).

MS (EI):  $m/z$  = 131 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3.3. Synthese von *N,N'*-(1,2-Phenylen)*bis*(*p*-tolylsulfonamid)



P020

Es werden nach einer Literaturvorschrift<sup>[251]</sup> 1 g (9,25 mmol, 1 Äq.) 1,2-Diaminobenzol unter Argon-Atmosphäre in 1,48 mL trockenem Pyridin und 25 mL trockenem Dichlormethan gelöst und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Dazu wird portionsweise 3,5 g (18,5 mmol, 2 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid gegeben. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht bei RT gerührt, dann werden 30 mL Wasser zugegeben und der entstehende Niederschlag filtriert, mit Wasser

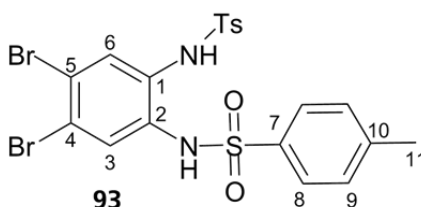
gewaschen und das Rohprodukt bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Ethanol rekristallisiert (2,652 g, 6,37 mmol, 69%).

**<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 2,35 (s, H-11, 6 H); 6,95 (m, H-3,4,5,6, 4 H); 7,23 - 7,24 (1, H-9, 2 H); 7,55 – 7,57 (d, H-8, 4 H); 8,39 (s, NH, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 21,58 (H-11); 129,14 (C-9); 126,20 ppm + 127,18 (C-3,4,5,6); 127,37 (C-8); 132,52 (C-1,2); 137,92 (C-7); 144,47 (C-10).

**MS (EI):**  $m/z$  = 416 ( $[M]^+$ ).

#### 7.3.4. Synthese von *N,N'*-(4,5-Dibrom-1,2-phenylen)*bis*(*p*-tolylsulfonamid)



P021

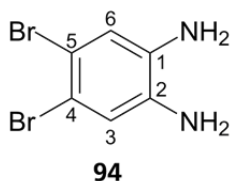
In Anlehnung an die Literatur<sup>[252]</sup> werden 2,5 g (6,00 mmol, 1 Äq.) *N,N'*-(1,2-Phenylen)-*bis*(*p*-tolylsulfonamid) **92** und 1,66 g (12,12 mmol, 2,02) Natriumacetat Trihydrat in 10 mL Eisessig suspendiert und 0,615 mL (1,92 g, 12 mmol, 2 Äq.) Brom langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für zwei Stunden bei 100°C gerührt und dann auf RT abgekühlt. Dann werden 30 mL Wasser zugeben und eine weitere halbe Stunde gerührt. Nach der Zugabe von 30 mL Ethanol wird das Gemisch filtriert, mit Toluol gewaschen und der Niederschlag getrocknet. Es werden 2,913 g (5,072 mmol, 84%) des Produkts erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 2,39 (s, H-11, 6 H); 7,25 (s, H-3,6, 2 H); 7,30 - 7,32 (1, H-9, 2 H); 7,60 – 7,61 (d, H-8, 4 H); 8,53 (s, NH, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 20,45 (H-11); 120,70 (C-4,5); 127,38 (C-9); 128,81 (C-3,6); 129,46 (C-8); 131,53 (C-1,2); 136,21 (C-7); 144,04 (C-10).

**MS (EI):**  $m/z$  = 574 ( $[M]^+$ ).

### 7.3.5. Synthese von 1,2-Diamino-4,5-dibrombenzol



P022

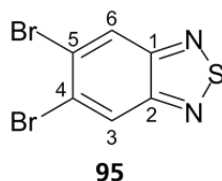
Es werden nach einer Literaturvorschrift<sup>[253]</sup> 2,5 g (4,35 mmol) *N,N'*-(4,5-Dibrom-1,2-phenylen)*bis*(*p*-tolylsulfonamid) **93** in 5 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst und der Kolben in ein 110°C heißes Ölbad eingebracht. Nach 15 Minuten wird die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt, auf Eiswasser gegeben und mit 50%iger Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert. Der entstehende Feststoff wird eine halbe Stunde gerührt, filtriert und getrocknet. Es werden 1,05 g (3,94 mmol, 91%) des Produkts erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 4,24 (*br-s*, NH<sub>2</sub>, 4 H); 6,80 (*s*, H-3,6, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 111,46 (C-4,5); 119,38 (C-3,6); 137,52 (C-1,2).

MS (EI):  $m/z$  = 266 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3.6. Synthese von 5,6-Dibrombenzo[1,2,5-*c*]thiadiazol



P023,068

Unter Modifikation der Literatur<sup>[254]</sup> wird ein 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter drei Mal ausgeheizt. Es werden 3,40 g (12,8 mmol, 1 Äq.) 1,2-Diamino-4,5-dibrombenzol **94**, 7,18 mL (5,17 g, 51 mmol, 4 Äq.) abs. Triethylamin und 88 mL abs. Dichlormethan hinzu gegeben und langsam 3,71 mL (6,08 g; 51 mmol, 4 Äq.) Thionylchlorid zugetropft. Der Reaktionsansatz wird über Nacht refluxiert und anschließend mit Wasser versetzt. Es werden weitere 150 mL Wasser zugegeben und die organische Phase gewaschen. Nach der Rückextraktion der wässrigen Phase mit Dichlormethan werden die organischen Phasen vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das beige Rohprodukt wird mit Hexan versetzt, heiß filtriert, der unlösliche Feststoff verworfen und das Filtrat zur Kristallisation bei RT gelagert. Das Produkt wird als beiges Pulver mit einer Ausbeute von 2,20 g (0,75 mmol, 59%) synthetisiert.

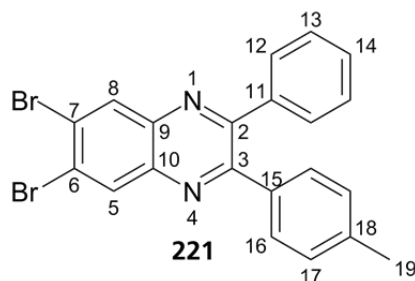


<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 8,41 (s, H-3,6, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz): δ (ppm) = 125,56 (C-3,6); 127,51 (C-4,5); 154,47 (C-1,2).

MS (EI): m/z = 294 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3.7. Synthese von 6,7-Dibrom-2-phenyl-3-(p-tolyl)chinoxalin



P051,073

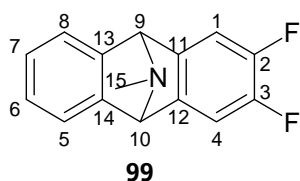
Es werden 120 mg (0,45 mmol, 1 Äq.) 1,2-Diamino-4,5-dibrombenzol **94** und 121 mg (0,54 mmol, 1,2 Äq.) Phenyl-2-(p-tolyl)ethan-1,2-dion **67** in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst. Dann werden 0,25 mL Essigsäure (100%) zugegeben und für eine Stunde auf 70°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum eingeeengt, der Rückstand in Essigester aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird wieder im Vakuum eingeeengt und durch Säulenchromatographie (H/EE 5:1) aufgereinigt, sodass 100 mg (0,22 mmol, 48%) des Produkts erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ (ppm) = 2,37 (s, H-19, 3 H); 7,13 – 7,15 (d, H-17, 2 H); 7,33 – 7,36 (t, H-13, 2 H); 7,38 – 7,41 (t, H-12,14, 3 H); 7,51 – 7,53 (d, H-16, 2 H); 8,46 (s, H-5,8, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ (ppm) = 21,50 (C-19); 126,27 + 126,42 (C-6,7); 128,48 (C-12); 129,20 (C-17); 129,37 (C-14); 129,89 (C-13,16); 133,32 (C-5,8); 135,63 (C-18); 138,77 (C-15); 139,64 (C-11); 140,44 + 140,62 (C-9,10); 154,71 (C-2,3).

MS (EI): m/z = 454 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3.8. Synthese von 2,3-Difluor-11-methyl-9,10-dihydro-9,10-epiminoanthracen



P056

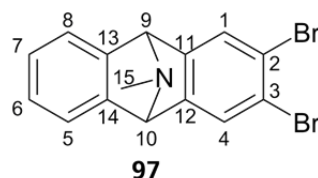
Nach einer Literaturvorschrift<sup>[248]</sup> wird eine Lösung aus 500 mg (2,4 mmol, 1 Äq.) Brom-2,4,5-trifluorbenzol in 5 mL abs. Diethylether dreimal entgast, in einen Tropftrichter überführt und zu 1,65 mL (2,64 mmol, 1,1 Äq., 1,6 M) einer auf -70°C gekühlten Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Anschließend wird eine dreimal entgaste Lösung aus 315 mg (2,4 mmol, 1 Äq.) frisch sublimiertem *N*-Methylisindol **79** in 10 mL abs. Diethylether zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht auf RT kommen gelassen. Es werden 15 mL Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase wird zweimal mit Ether gewaschen. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 3:1) aufgereinigt, sodass 23 mg (0,09 mmol, 2,50%) des Produkts mit Verunreinigungen erhalten werden konnten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2,28 (s, H-15, 3 H); 5,20 (s, H-9,10, 2 H); 6,68 (t, H-1,4, 2 H); 7,05 (s, H-6,7, 2 H); 7,37 (s, H-5,8, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 30,48 (C-15); 69,98 (C-9,10); 115,96 (C-1,4); 121,14 (C-2,3); 126,27 (C-5,6,7,8)

MS (EI):  $m/z$  = 243 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3.9. Synthese von 2,3-Dibrom-11-methyl-9,10-dihydro-9,10-epiminoanthracen



P062

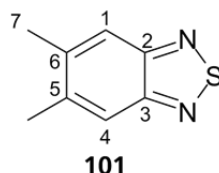
277 mg (2,11 mmol, 1 Äq.) frisch sublimiertes *N*-Methylisindol **79** und 831 mg (2,11 mmol, 1 Äq.) 1,2,4,5-Tetrabrombenzol werden nach einer Literaturvorschrift<sup>[256]</sup> in 8 mL trockenem Diethylether gelöst und dreimal entgast. Dann werden 1,6 mL (2,56 mmol, 1,2 Äq.) Methyllithium (1,6 M in Hexan) zugetropft und zwei Stunden bei 50°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Folgenden auf RT abgekühlt, 2 mL Wasser zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Ether extrahiert, die vereinigten, organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 3:1) gereinigt, sodass 23 mg (0,063 mmol, 3%) des Produkts erhalten werden konnten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ (ppm) = 2,26 (s, H-15, 3 H); 4,88 (s, H-9,10, 2 H); 7,04 (s, H-6,7, 2 H); 7,30 (s, H-5,8, 2 H); 7,54 (s, H-1,4, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ (ppm) = 36,63 (C-15); 72,48 (C-9,10); 126,29 (C-5,6,7,8).

MS (EI): m/z = 365 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3.10. Synthese von 5,6-Dimethylbenzo[1,2,5-c]thiadiazol



P063

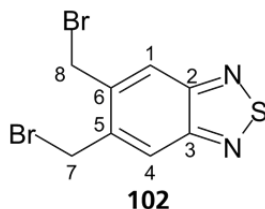
2 g (14,7 mmol, 1 Äq.) 4,5-Dimethyl-1,2-diaminobenzol werden unter Argon-Atmosphäre in 60 mL abs. Dichlormethan gelöst und unter Rühren werden 8,20 mL (5,99 g, 59,16 mmol, 4 Äq.) trockenes Triethylamin zugegeben. Dann langsam 4,26 mL (6,99 g, 58,72 mmol, 4 Äq.) Thionylchlorid zu tropfen und über Nacht refluxieren. Die Reaktionsmischung wird auf RT abgekühlt, mit Wasser gequench und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden getrocknet und bis zu Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird aus Hexan rekristallisiert (1,71 g, 10,43 mmol, 71 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ (ppm) = 2,41 (s, H-7, 6 H); 7,70 (s, H-1,4, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ (ppm) = 20,87 (C-7); 119,87 (C-1,4); 140,57 (C-5,6); 154,37 (C-2,3).

MS (APCI): m/z = 165 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3.11. Synthese von 5,6-bis(Brommethyl)benzo[1,2,5-c]thiadiazol



P064

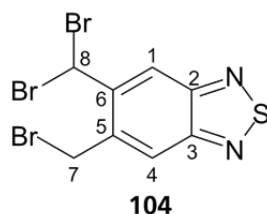
In 12 mL Tetrachlormethan wird nach der Literatur<sup>[261]</sup> 1 g (6,1 mmol, 1 Äq.) 5,6-Dimethylbenzo[1,2,5-c]thiadiazol **101** gelöst und mit einem Gemenge aus 2,16 g (12,2 mmol, 2 Äq.) N-Bromsuccinimid und 100 mg Dibenzoylperoxid versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf

80°C erhitzt, nach fünf Stunden wird erneut 0,73 g (4,1 mmol, 1,5 Äq.) *N*-Bromsuccinimid und 100 mg Dibenzoylperoxid zugegeben und über Nacht refluxiert. Dann wird heiß filtriert und auf RT abgekühlt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und durch Säulenchromatographie (H/EE 20:1) aufgereinigt, sodass 360 mg (1,12 mmol, 18%) des Produkts in Mischung mit tribromiertem Produkt erhalten wird. Diese Mischung konnte nicht voneinander getrennt werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 4,84 (s, H-7, 4 H); 8,05 (s, H-1,4, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 30,21 (C-7); 123,65 (C-1,4); 138,32 (C-5,6); 154,48 (C-2,3).

MS (EI):  $m/z$  = 321 ( $[\text{M}]^+$ ).

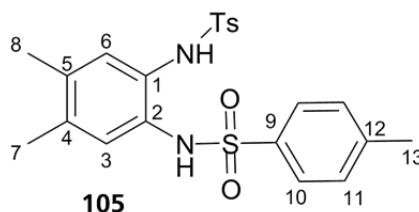


$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 4,78 (s, H-7, 2 H); 7,23 (s, H-8, 1 H); 8,00 (s, H-4, 1 H); 8,69 (s, H-1, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 29,70 (C-7); 36,26 (C-8); 123,04 (C-4); 124,24 (C-1); 135,11 (C-5); 141,73 (C-6); 154,55 (C-3); 154,61 (C-2).

MS (EI):  $m/z$  = 401 ( $[\text{M}]^+$ ).

### 7.3.12. Synthese von *N,N'*-(4,5-Dimethyl-1,2-phenylen)*bis* (*p*-tolylsulfonamid)



P076

Unter Argon-Atmosphäre werden 1,46 g (7,69 mmol, 2 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid vorgelegt, mit 5 mL trockenem Pyridin versetzt und auf -10°C gekühlt. Dann wird 0,5 g (3,84 mmol, 1 Äq.) 4,5-Dimethyl-1,2-diaminobenzol langsam in Portionen zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf RT kommen gelassen. 5 mL konz. Salzsäure werden

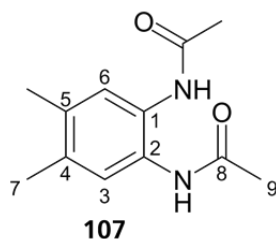
langsam zugetropft und anschließend filtriert. Der Rückstand wird 90 min in Ethanol refluxiert, heiß filtriert und getrocknet. Es werden 1,27 g (2,87 mmol, 75%) des Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2,05 (s, H-7,8, 6 H); 2,39 (s, H-13, 6 H); 6,70 (s, H-3,6, 2 H); 6,82 (s, NH, 2 H); 7,23 – 7,25 (d, H-11, 4 H); 7,53 – 7,55 (d, H-10, 4 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 19,53 (C-7,8); 21,87 (C-13); 127,74 (C-3,6); 128,01 (C-10); 128,88 (C-1,2); 130,12 (C-11); 136,14 (C-9); 137,00 (C-4,5); 144,90 (C-12).

MS (EI):  $m/z$  = 444 ( $[\text{M}]^+$ ).

### 7.3.13. Synthese von *N,N'*-(4,5-Dimethyl-1,2-phenylen)diacetamid



P077

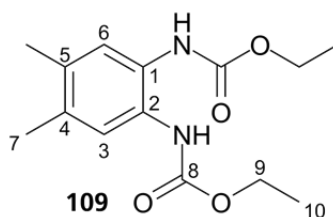
In 15,4 mL einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung werden 1,54 g (11,31 mmol, 2,9 Äq.) Natriumacetat Trihydrat gelöst. 0,5 g (3,85 mmol, 1 Äq.) 4,5-Dimethyl-1,2-diaminobenzol werden in 6 mL Aceton gelöst und zu der Salz-Lösung getropft. Dann werden 0,79 mL (8,46 mmol, 2,2 Äq.) Essigsäureanhydrid zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Die Reaktionsmischung wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet (0,708 g, 3,21 mmol, 83%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2,04 (s, H-9, 6 H); 2,16 (s, H-7, 6 H); 7,29 (s, H-3,6, 2 H); 9,24 (s, NH, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 18,94 (C-7); 23,57 (C-9); 125,53 (C-3,6); 128,06 (C-1,2); 132,36 (C-4,5); 168,37 (C-8).

MS (APCI):  $m/z$  = 221 ( $[\text{M}]^+$ ).

#### 7.3.14. Synthese von Diethyl(4,5-dimethyl-1,2-phenylen)dicarbamat



P081

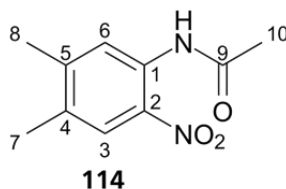
Unter Argon-Atmosphäre werden in Anlehnung an die Literatur<sup>[328]</sup> 0,5 g (3,85 mmol, 1 Äq.) 4,5-Dimethyl-1,2-diaminobenzol in 20 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst, mit 1,27 mL (0,93 g, 9,23 mmol, 2,4 Äq.) trockenem Triethylamin versetzt und auf 0°C gebracht. Dann wird unter Trübung der Reaktionsmischung langsam 0,88 mL (0,99 g, 9,23 mmol, 2,4 Äq.) Ethylchlorformiat zugetropft und in zwei Stunden auf RT gebracht. Die entstandene Suspension wird filtriert, der Niederschlag verworfen und das Filtrat im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und erneut zur Trockne eingengt. Der erhaltene Feststoff wird aus Ethanol rekristallisiert (0,64 g, 2,28 mmol, 59%).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,28 – 1,30 (t, H-10, 6 H); 2,21 (s, H-7, 6 H); 4,16 - 4,21 (q, H-9, 4 H); 6,88 (s, NH, 2 H); 7,23 (s, H-3,6, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 14,92 (C-10); 19,60 (C-7); 62,05 (C-9); 125,79 (C-3,6); 128,35 (C-1,2); 134,77 (C-4,5); 155,36 (C-8).

MS (EI):  $m/z$  = 280 ([M]<sup>+</sup>).

#### 7.3.15. Synthese von *N*-(4,5-Dimethyl-2-nitrophenyl)acetamid



P083

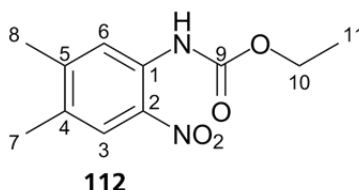
Nach der Literatur<sup>[329]</sup> werden 0,49 g (3 mmol, 1 Äq.) 4,5-Dimethyl-2-nitroanilin und 0,32 mL (0,34 g, 3,3 mmol, 1,1 Äq.) Essigsäureanhydrid in 2 mL Essigsäure gelöst und vier Stunden zum Reflux erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf RT gekommen ist, werden 10 mL Wasser zugegeben und filtriert. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und bis zur Trockne eingengt (0,45 g, 2,16 mmol, 72%).

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 2,25 (s, H-10, 3 H); 2,26 (s, H-7, 3 H); 2,33 (s, H-8, 3 H); 7,94 (s, H-3, 1 H); 8,52 (s, H-6, 1 H); 10,26 (s, NH, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 19,19 (C-7); 20,58 (C-8); 25,69 (C-10); 122,76 (C-6); 125,96 (C-3); 132,41 (C-5); 132,86 (C-4); 134,29 (C-1); 146,88 (C-2); 168,99 (C-9).

**MS (EI):**  $m/z$  = 208 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3.16. Synthese von Ethyl(4,5-dimethyl-2-nitrophenyl)carbamat



P082

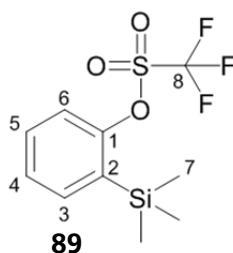
Unter Argon-Atmosphäre werden nach der Literatur<sup>[330]</sup> 0,5 g (3 mmol, 1 Äq.) 4,5-Dimethyl-2-nitroanilin in 17 mL trockenem THF gelöst. Es werden 0,49 g (3,6 mmol, 1,2 Äq.) Kaliumcarbonat zugeben und 0,34 mL (0,39 g, 3,6 mmol, 1,2 Äq.) Ethylchlorformiat vorsichtig zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 72 Stunden refluxiert und dann auf RT abgekühlt. Die Suspension wird filtriert und das Filtrat wird im Vakuum eingengt. Das erhaltene Öl erstarrt im Hochvakuum und wird aus Ethanol rekristallisiert (0,49 g, 2,05 mmol, 68%).

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 1,32 - 1,35 (t, H-11, 3 H); 2,25 (s, H-7, 3 H); 2,33 (s, H-8, 3 H); 4,23 - 4,27 (q, H-10, 2 H); 7,95 (s, H-3, 1 H); 8,32 (s, H-6, 1 H); 9,76 (*br-s*, NH, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 14,55 (C-11); 19,07 (C-7); 20,61 (C-8); 61,89 (C-10); 121,28 (C-6); 126,09 (C-3); 131,38 (C-1); 133,49 (C-4); 134,01 (C-5); 146,83 (C-2); 153,40 (C-9).

**MS (EI):**  $m/z$  = 238 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3.17. Synthese von 2-(Trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat



P091, 124, 181, 232

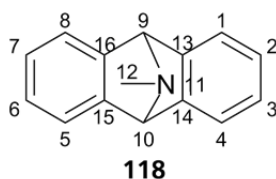
Im ausgeheizten Schlenkkolben werden 6,25 mL (9,31 g, 57,8 mmol, 1 Äq.) 2-Bromphenol und 6,68 mL (5,18 g, 32,28 mmol, 0,56 Äq.) Hexamethyldisilazan (HMDS) unter Argon-Atmosphäre für 45 min auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT werden Ammoniak und restliches HMDS im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 375 mL trockenem THF aufgenommen, auf -100°C gekühlt und langsam 24,27 mL *n*-Butyllithium (60,69 mmol, 1,05 Äq., 2,5 M in Hexan) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird durch 20 Minuten Rühren auf -80°C kommen gelassen und dann erneut auf -100°C gekühlt. Nun wird 10,93 mL (18,29 g, 64,96 mmol, 1,12 Äq.) Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugetropft und durch 20 Minuten Rühren auf -80°C kommen gelassen. Dann wird kalte, gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben, die Reaktionsmischung mit Wasser und Diethylether verdünnt und die wässrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Nach Säulenchromatographie (H/DE 70:1) werden 14,24 g (47,7 mmol, 82%) des Produkts als farblose Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ (ppm) = 0,38 (s, H-7, 9 H); 7,33 - 7,36 (m, H-4,6, 2 H); 7,43 - 7,46 (t, H-5, 1 H); 7,54 - 7,56 (d, H-3, 1 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ (ppm) = -0,69 (C-7); 117,42 (C-8); 119,65 (C-6); 127,62 (C-4); 131,38 (C-5); 132,72 (C-2); 136,42 (C-3); 155,29 (C-1).

MS (EI): m/z = 238 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

### 7.3.18. Synthese von 11-Methyl-9,10-dihydro-9,10-epiminoanthracen



P096

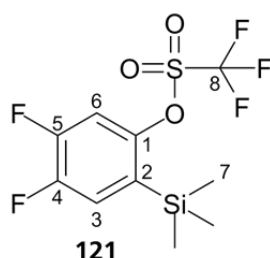


Unter Argon-Atmosphäre werden 0,124 g (0,94 mmol, 1 Äq.) *N*-Methylisindol **79** und 0,975 g (6,4 mmol, 6,8 Äq.) Cäsiumfluorid in 20 mL trockenem THF gelöst. Dann wird langsam eine Lösung aus 0,96 g (3,22 mmol, 3,4 Äq.) 2-(Trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat **89** in 10 mL trockenem Acetonitril zugetropft und für 36 Stunden bei RT gerührt. Es werden dann 30 mL Diethylether und 30 mL Wasser zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Ether extrahiert (3x), die vereinigten, organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 40:1) aufgereinigt, sodass 0,08 g (0,385 mmol, 41%) des Produkts erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ (ppm) = 2,26 (s, H-12, 3 H); 4,91 (s, H-9,10, 2 H); 6,99 (br-m, H-2,3,6,7, 4 H); 7,30 (br-m, H-1,4,5,8, 4 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ (ppm) = 36,71 (C-12); 73,04 (C-9,10); 125,74 (C-1,2,3,4,5,6,7,8); 166,49 (C-13,14,15,16).

### 7.3.19. Synthese von 4,5-Difluor-2-(trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat



P099, 107

Es werden 5 g (23,75 mmol, 1 Äq.) 2-Brom-4,5-difluorphenol in 75 mL trockenem THF gelöst, 5,4 mL (4,2 g, 26,02 mmol, 1,1 Äq.) HMDS zugegeben und 90 Minuten refluxiert. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum eingeeengt und in 150 mL abs. THF aufgenommen. Bei -100°C werden langsam 16,4 mL *n*-Butyllithium (26,24 mmol, 1,1 Äq., 1,6 M in Hexan) zugetropft und die Reaktionsmischung in 20 Minuten auf -80°C kommen gelassen. Es wird erneut auf -100°C gekühlt und langsam 5 mL (8,70 g, 30,87 mmol, 1,3 Äq.) Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird in 20 Minuten auf -80°C kommen gelassen, dann wird kalte, gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben und mit Wasser und Diethylether verdünnt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten, organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Nach Säulenchromatographie (Hexan 100%) werden 5,17 g (15,46 mmol, 65%)

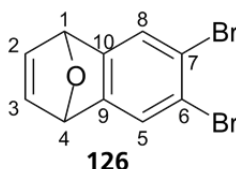
des Produkts als farblose Flüssigkeit erhalten, dessen analytische Daten mit der Literatur übereinstimmen.<sup>[265]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 0,37 (s, H-7, 9 H); 7,22 - 7,25 (q, H-3, 1 H); 7,28 - 7,32 (t, H-6, 1 H).

**<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz):**  $\delta$  (ppm) = -138,00 - -137,92 (d, FC-5, 1 F); -130,75 - -130,67 (d, FC-4, 1 F); -73,74 (s, FC-8, 3 F).

**MS (EI):**  $m/z$  = 319 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

### 7.3.20. Synthese von 6,7-Dibrom-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin



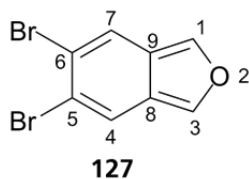
P118, 125, 141

In einem Schlenkkolben werden 20 g (50,81 mmol, 1 Äq.) 1,2,4,5-Tetrabrombenzol mit 18,2 mL (17,07 g, 251 mmol, 4,9 Äq.) trockenem, frisch destilliertem Furan versetzt und in 400 mL abs. Toluol gelöst. Der Reaktionsansatz wird auf -80°C gekühlt und über einen Tropftrichter 31,2 mL (50,81 mmol, 1 Äq., 1,6 M in Hexan) *n*-Butyllithium langsam zutropft, wobei die Temperatur des Ansatzes konstant gehalten wird. Es wird weitere zwei Stunden bei -80°C gerührt und dann langsam auf RT gebracht. Die Reaktion wird durch Zugabe von Methanol beendet und mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird aus Hexan kristallisiert, sodass 11,78 g (39,04 mmol, 77%) des Produkts erhalten werden, dessen analytische Daten mit der Literatur<sup>[244]</sup> übereinstimmen.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 5,66 – 5,67 (t, H-1,4, 2 H); 7,00 - 7,01 (t, H-2,3, 2 H); 7,48 (s, H-5,8, 2 H).

**MS (EI):**  $m/z$  = 302 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3.21. Synthese von 5,6-Dibromisobenzofuran

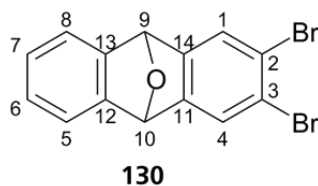


P137

Es werden 16 mg (0,0529 mmol, 1 Äq.) 6,7-Dibrom-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin **126** und 16,5 mg (0,0698 mmol, 1,3 Äq.) 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin **123** unter Argon-Atmosphäre in 1,5 mL deuteriertem Chloroform gelöst, entgast und auf 50°C erhitzt. Nach einer, zwei, drei und 12 Stunden wird je eine Probe von 0,2 mL entnommen, mit 0,5 mL CDCl<sub>3</sub> versetzt und mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 7,80 (s, H-1,3, 2 H); 7,97 (s, H-4,7, 2 H).

### 7.3.22. Synthese von 2,3-Dibrom-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen



P139, 140, 154, 228, 233

Es werden 3,78 g (12,47 mmol, 2,5 Äq.) 6,7-Dibrom-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin **126** und 2,95 g (12,47 mmol, 2,5 Äq.) 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin **123** unter Argon-Atmosphäre in 285 mL Chloroform gelöst, entgast und für zwei Stunden auf 50°C erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 150 mL trockenem Acetonitril suspendiert und 1,55 g (7,48 mmol, 1,5 Äq.) Cäsiumfluorid zugegeben. In einem zweiten Kolben werden 1,49 g (4,99 mmol, 1 Äq.) 2-(Trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat **89** in 60 mL Acetonitril gelöst, entgast und zur Reaktionsmischung getropft. Diese wird 60 h bei 50°C gerührt und dann auf 400 mL Wasser gegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit Essigester extrahiert, die vereinigten, organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 4:1) aufgereinigt, sodass 1,68 g (4,77 mmol, 95%) des beigen Produkts erhalten werden.

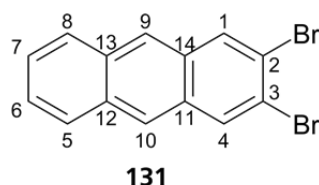
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 6,01 (s, H-9,10, 2 H); 7,05 - 7,07 (dd, H-6,7, 2 H); 7,32 - 7,34 (dd, H-5,8, 2 H); 7,56 (s, H-1,4, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 82,20 (C-9,10); 120,88 (C-5,8); 121,77 (C-2,3); 125,84 (C-1,4); 126,70 (C-6,7); 147,03 (C-12,13); 149,41 (C-11,14).

**MS (EI):**  $m/z$  = 352 ([M(Br<sup>79</sup>,Br<sup>81</sup>)]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2980, 2889, 1429, 1305, 1192, 952, 832, 762, 656, 607, 542, 453.

### 7.3.23. Synthese von 2,3-Dibromanthracen



P165, 166, 187, 260

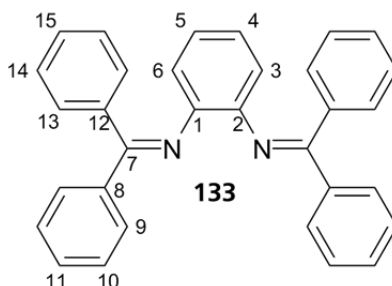
In einen Schlenkkolben werden nach der Literatur<sup>[279]</sup> 63,8 mg (0,426 mmol, 3 Äq.) Natriumiodid und 50 mg (0,142 mmol; 1 Äq.) 2,3-Dibrom-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen **130** unter Schutzgas vorgelegt und in Acetonitril/DCM (5:0,5 mL) suspendiert. Dazu wird bei RT 0,054 mL (46,3 mg; 0,426 mmol, 3 Äq.) Trimethylsilylchlorid getropft und 1 h gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung mit Wasser verdünnt, mit DCM extrahiert, die vereinigten, organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird in wenig Essigester aufgenommen, filtriert und bis zur Trockne eingengt, sodass 30 mg (0,089 mmol, 62%) des beigen Produkts erhalten werden. Für analytische Zwecke wurde das Produkt durch Säulenchromatographie (H/EE 8:1) weiter aufgereinigt

**<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7,53 - 7,55 (dd, H-6,7, 2 H) ; 8,05 - 8,07 (dd, H-5,8, 2 H); 8,48 (s, H-1,4, 2 H); 8,49 (s, H-9,10, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 75 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 120,88 (C-2,3); 125,50 (C-1,4); 126,14 (C-6,7); 128,06 (C-5,8); 130,88 (C-11,14); 132,32 (C-9,10); 132,46 (C-12,13).

**MS (EI):**  $m/z$  = 336 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3.24. Synthese von *N,N*-bis(Diphenylmethylen)benzol-1,2-diamin

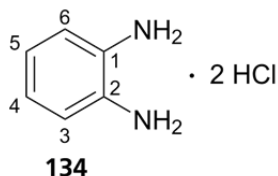


P164, 197

Es werden 0,156 g (0,169 mmol, 0,08 Äq.) *tris*(Benzylidenaceton)dipalladium(0) und 0,212 g (0,339 mmol, 0,16 Äq.) *rac*-2,2'-bis(Diphenylphosphin)-1,1'-binaphthyl in 50 mL trockenem Toluol gelöst und viermal entgast. Dann wird für 30 min auf 110°C erhitzt und abkühlen gelassen. Es werden 1,85 mL (11,018 mmol, 5,2 Äq.) Benzophenonimin, 0,5 g (2,119 mmol) 1,2-Dibrombenzol und 1,058 g (11,018 mmol, 5,2 Äq.) Natrium-*tert*-butanolat hinzu gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei 110°C gerührt. Dann wird auf RT kommen gelassen, mit Dichlormethan verdünnt und über ein dünnes Kieselgelpad gegeben. Es wird mit Dichlormethan nachgespült. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und durch Säulenchromatographie (H/EE 4:1) aufgereinigt. Es werden 0,869 g (1,991 mmol, 93%) des Produkts erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 6,46 - 6,50 (dd, H-3,6, 2 H); 6,68 - 6,71 (dd, H-4,5, 2 H); 6,95 - 6,98 (d, H-13, 4 H); 7,20 - 7,25 (m, H-10/11/14/15, 6 H); 7,30 - 7,37 (m, H-10/11/14/15, 6 H); 7,66 - 7,69 (d, H-9, 4 H).

### 7.3.25. Synthese von 1,2-Diaminobenzoldihydrochlorid



P167, 211, 229

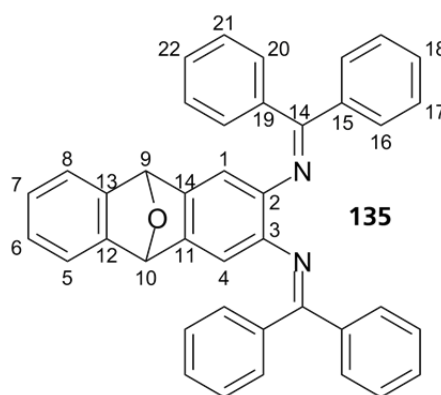
Zu einer Lösung aus 0,615 g (1,408 mmol) *N,N*-bis(Diphenylmethylen)benzol-1,2-diamin 133 in 6,15 mL THF werden nach einer Literaturvorschrift<sup>[280]</sup> 0,25 mL wässrige Salzsäure gegeben (2 M). Die Reaktionsmischung färbt sich rot und es wird zwei Stunden bei RT gerührt. Diese wird in 10 mL wässriger Salzsäure (0,5 M) und 20 mL Hexan-EE (2:1) aufgenommen, ausgeschüttelt und die wässrige Phase abgetrennt. Zur organischen Phase wird

erneut 0,5 M wässrige Salzsäure (10 mL) gegeben und über Nacht gerührt. Die vereinigten, wässrigen Phasen werden mit wässriger NaOH-Lösung (1 M) alkalisch eingestellt, mit Dichlormethan dreimal extrahiert, die organischen Phasen getrocknet, filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Es werden 0,08 g (0,739 mmol, 74%) des braunen Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 3,62 (br-s,  $\text{NH}_2$ , 4 H); 6,69 - 6,76 (m, H-3,4,5,6, 4 H).

MS (EI):  $m/z$  = 108 ( $[\text{M}]^+$ ).

### 7.3.26. Synthese von *N,N*-bis(Diphenylmethylene)-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen-2,3-diamin



P237, 239, 249, 255, 263

0,105 g (0,114 mmol, 0,0814 Äq.) *tris*(Dibenzylidenaceton)dipalladium(0) und 0,143 g (0,229 mmol, 0,163 Äq.) *rac*-2,2'-bis(Diphenylphosphin)-1,1'-binaphthyl werden in 35 mL trockenem Toluol gelöst und viermal entgast. Dann wird für 30 min auf 110°C erhitzt und abkühlen gelassen. Es werden 0,51 g (2,81 mmol, 2 Äq.) Benzophenonimin, 0,495 g (1,407 mmol) 2,3-Dibrom-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen **130** und 0,714 g (7,429 mmol, 5,28 Äq.) Natrium-*tert*-butanolat hinzu gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei 110°C gerührt. Dann wird auf RT kommen gelassen, mit Dichlormethan verdünnt und über ein dünnes Kieselgelpad gegeben. Es wird mit Dichlormethan nachgespült bis das Filtrat farblos ist. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und durch Säulenchromatographie (H/EE-Gradient 10:1 nach 4:1 mit 2% Dimethylethylamin) aufgereinigt. Es werden 0,494 g (0,893 mmol, 63%) des orange-braunen Produkts erhalten.

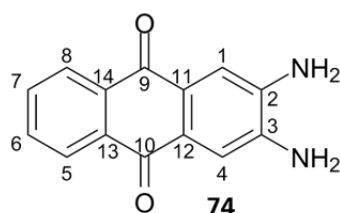
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{THF-d}_8$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 5,70 (s, H-9,10, 2 H); 6,43 (s, H-1,4, 2 H); 6,82 - 6,85 (d, H-20, 4 H); 6,89 - 6,91 (dd, H-6,7, 2 H); 7,11 - 7,17 (m, H-5,8,18,22, 6 H); 7,21 - 7,34 (m, H-17,21, 8 H); 7,62 - 7,65 (d, H-16, 4 H).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 75 MHz): δ (ppm) = 81,76 (C-9,10); 115,16 (C-1,4); 121,49 (C-20); 127,99 (C-6,7); 128,07 (C-5,8); 128,54 (C-21); 128,64 (C-20); 128,98 (C-22); 129,05 (C-17); 129,10 (C-16); 130,65 (C-18); 138,86 (C-15,19); 142,02 (C-11,14); 145,31 (C-12,13); 153,07 (C-2,3); 161,37 (C-14).

MS (EI): m/z = 552 ([M]<sup>+</sup>).

AT-IR: ν (cm<sup>-1</sup>) = 3058, 2980, 2924, 1658, 1528, 1445, 1276, 1014, 952, 832, 760, 699, 637, 586, 517.

### 7.3.27. Synthese von 2,3-Diaminoanthrachinon



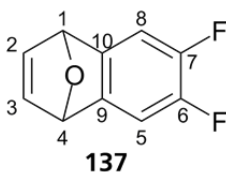
P262, 273, 277, 281, 283, 284, 290, 291, 300, 301

Es werden 55,26 mg (0,1 mmol, 1 Äq.) *N,N*-bis(Diphenylmethylen)-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen-2,3-diamin **135** und 71,52 mg (0,376 mmol, 3,76 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat unter Argon-Atmosphäre mit 6 mL trockenem Toluol versetzt und für 13 h bei 100°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf RT abgekühlt, filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in THF und Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die wässrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan rückextrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird mit Hexan extrahiert und getrocknet. Es werden 20,73 mg (0,087 mmol, 87%) des roten Produkts erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 5,06 (*br-s*, H-11,12, 4 H); 7,35 (*s*, H-1,4, 2 H); 7,64 - 7,67 (*q*, H-5,8, 2 H); 8,11 – 8,14 (*q*, H-6,7, 2 H).

MS (EI): m/z = 238 ([M]<sup>+</sup>)

### 7.3.28. Synthese von 6,7-Difluor-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin



P119, 123, 193, 328

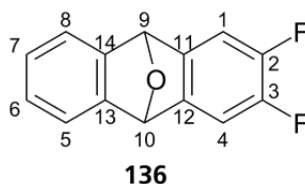
Unter Argon-Atmosphäre werden 15 g (55,17 mmol, 1 Äq.) 1,2-Difluor-4,5-dibrombenzol in 400 mL trockenem Toluol gelöst und mit 20 mL (16,88 g, 248,26 mmol, 4,5 Äq.) trockenem, frisch destilliertem Furan versetzt und auf -78°C gekühlt. Dann werden 34,5 mL (55,17 mmol, 1 Äq., 1,6 M in Hexan) *n*-Butyllithium über einen Tropftrichter zugegeben, sodass die Temperatur bei -78°C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird weitere zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt und dann über Nacht auf RT kommen gelassen. Die Reaktion wird mit Methanol beendet und dann mit 300 mL Wasser gewaschen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Toluol reextrahiert und die vereinigten, organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 3:1) aufgereinigt, sodass 7,86 g (43,63 mmol, 79%) des bräunlichen Öls erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 5,68 - 5,69 (t, H-1,4, 2 H); 7,03 (t, H-2,3, 2 H); 7,05 - 7,10 (t, H-5,8, 2 H).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz): δ (ppm) = -142,31 (s, FC-6,7, 2 F).

MS (EI): m/z = 180 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.3.29. Synthese von 2,3-Difluor-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen nach Ansatz 1



P188, 189, 335, 342

Unter Argon-Atmosphäre werden 2,82 g (15,65 mmol, 2,5 Äq.) 6,7-Difluor-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin **137** und 1,87 g (6,26 mmol, 1 Äq.) 2-(Trimethylsilyl)phenyltrifluor-methansulfonat **89** in 280 mL trockenem Acetonitril gelöst, dann werden 3,69 g (15,65 mmol, 2,5 Äq.) 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin zugegeben und zweimal entgast. Es werden 1,90 g (12,52 mmol, 2 Äq.) Cäsiumfluorid hinzugefügt und die Reaktionsmischung über Nacht bei 50°C gerührt. Dann wird mit Wasser versetzt, dreimal mit Essigester extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (H/EE 4:1) gereinigt, sodass 1,043 g (4,53 mmol, 72%) des farblosen Produkts erhalten werden.



**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 6,04 (s, H-9,10, 2 H); 7,04 - 7,06 (dd, H-6,7, 2 H); 7,12 - 7,18 (t, H-1,4, 2 H); 7,32 - 7,34 (dd, H-5,8, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 82,47 (C-9,10); 110,83 - 111,00 (C-1,4); 120,66 (C-5,8); 126,47 (C-6,7); 144,46 (C-11,12); 147,10 - 147,22 (C-2/3); 147,58 (C-13,14); 149,08 - 149,20 (C-2/3).

**<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz):**  $\delta$  (ppm) = -140,38.

**MS (EI):**  $m/z$  = 230 ([M]<sup>+</sup>).

**AT-IR:**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3052, 2926, 2856, 1619, 1473, 1451, 1365, 1253, 1189, 1044, 951, 823, 759, 645, 586.

### 7.3.30. Synthese von 2,3-Difluor-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen nach Ansatz 2

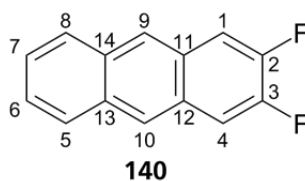
P182, 217

In einem Schlenkkolben werden 352 mg (1,05 mmol, 1 Äq.) 4,5-Difluor-2-(trimethylsilyl)-phenyltrifluormethansulfonat **121** und 379 mg (2,62 mmol, 2,5 Äq.) 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin **88** unter Argon-Atmosphäre in 50 mL trockenem Acetonitril suspendiert und einmal entgast. Dann werden 622 mg (2,62 mmol, 2,5 Äq.) 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin **123** zugegeben und ein weiteres Mal entgast. Nach der Zugabe von 319 mg (2,10 mmol, 2 Äq.) Cäsiumfluorid wird die Reaktionsmischung bei 50°C für 60 Stunden gerührt. Es werden dann 50 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase wird dreimal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 4:1) gereinigt, sodass 56 mg (0,245 mmol, 23%) des farblosen Produkts erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 6,04 (s, H-9,10, 2 H); 7,04 - 7,07 (dd, H-6,7, 2 H); 7,13 - 7,18 (t, H-1,4, 2 H); 7,32 - 7,35 (dd, H-5,8, 2 H).

Analytische Daten stimmen mit P342 überein.

### 7.3.31. Synthese von 2,3-Difluoranthracen



P192

Es werden 80 mg (0,347 mmol, 1 Äq.) 2,3-Difluor-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen **136** und 102 mg (1,041 mmol, 3 Äq.) Natriumiodid unter Argon-Atmosphäre in 8 mL trockenem Acetonitril und 0,88 mL trockenem Dichlormethan suspendiert. Dann wird bei RT 74 mg (1,041 mmol, 3 Äq.) Trimethylsilylchlorid vorsichtig zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Es wird mit Wasser verdünnt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird in Hexan und wenig EE aufgenommen, auf Kieselgel gegeben und das Produkt mit 500 mL Hexan eluiert. 30 mg (0,14 mmol, 40%) des hellgelben Produkts werden erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7,48 - 7,50 (dd, H-6,7, 2 H); 7,66 - 7,70 (t, H-1,4, 2 H); 7,96 - 7,98 (dd, H-5,8, 2 H); 8,34 (s, H-9,10, 2 H).

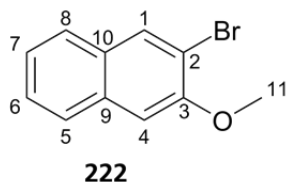
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 112,70 - 112,84 (C-1,4); 125,91 (C-9,10); 126,00 (C-6,7); 127,97 (C-5,8); 128,54 (C-11,12); 131,81 (C-13,14); 149,32 - 151,49 (C-2,3).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz):  $\delta$  (ppm) = -135,91 - -135,95 (t, F-2,3, 2 F).

MS (EI):  $m/z$  = 214 ([M]<sup>+</sup>).

AT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3051, 2922, 2853, 1567, 1459, 1286, 1135, 963, 896, 740, 643, 579, 479.

### 7.3.32. Synthese von 2-Brom-3-Methoxynaphthalin



P117, 338

In 60 mL abs. THF werden nach der Literatur<sup>[331]</sup> 7,00 g (44 mmol, 1 Äq.) 2-Methoxynaphthalin gelöst und dreimal entgast. Dann werden 19,5 mL *n*-Butyllithium (49 mmol, 1,1 Äq., 2,5 M in Hexan) bei RT zu getropft und 2,5 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf -78°C gekühlt und 5,7 mL (12,39 g, 66 mmol, 1,5 Äq.) 1,2-Dibromethan langsam zu getropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf RT kommen gelassen und dann werden

50 mL Natronlauge (50 mmol, 1,13 Äq., 1 M) zugegeben und eine Stunde refluxiert. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 30:1) aufgereinigt, sodass 4,44 g (18,83 mmol, 43%) als schimmernde, farblose Plättchen erhalten werden.

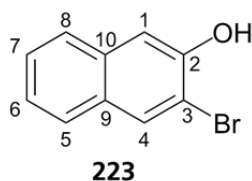
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 4,00 (s, H-11, 3 H); 7,15 (s, H-4, 1 H); 7,35 - 7,38 (t, H-7, 1 H); 7,45 - 7,48 (t, H-6, 1 H); 7,68 - 7,69 (d, H-8, 1 H); 7,71 - 7,73 (d, H-5, 1 H); 8,06 (s, H-1, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 56,31 (C-11); 106,77 (C-4); 113,47 (C-2); 124,58 (C-7); 126,70 (C-5); 126,79 (C-8); 126,81 (C-6); 129,55 (C-10); 132,38 (C-1); 133,65 (C-9); 153,66 (C-3).

**MS (EI):**  $m/z$  = 236 ([C<sub>11</sub>H<sub>9</sub><sup>79</sup>BrO]<sup>+</sup>).

**AT-IR:**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3630, 3056, 3010, 2942, 2837, 1586, 1465, 1323, 1249, 1040, 863, 750, 709, 476.

### 7.3.33. Synthese von 3-Bromnaphth-2-ol



P226, [351](#)

Es werden 4,31 g (18,27 mmol, 1 Äq.) 2-Brom-3-methoxynaphthalin **222** unter Argon-Atmosphäre in 36 mL trockenem Dichlormethan gelöst und auf -78°C gebracht. Dann wird langsam 38 mL (38 mmol, 2,08 Äq. 1 M in Dichlormethan) Bortribromid zu getropft und über Nacht auf RT kommen gelassen. Die Reaktionsmischung wird auf 300 mL Eis gegeben, die wässrige Phase abgetrennt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Hexan kristallisiert, sodass 2,77 g (12,39 mmol, 68%) des Produkts erhalten werden, dessen analytische Daten mit denen der Literatur<sup>[332]</sup> übereinstimmen.

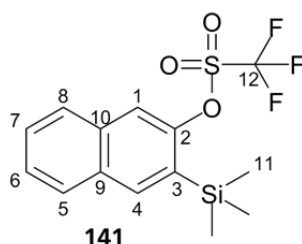
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 5,62 (s, OH, 1 H); 7,32 - 7,38 (t, H-7, 1 H); 7,39 (s, H-1, 1 H); 7,42 - 7,48 (t, H-6, 1 H); 7,68 - 7,71 (d, H-5,8, 2 H); 8,03 (s, H-4, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 110,87 (C-1); 112,67 (C-3); 124,61 (C-6); 126,72 (C-8); 126,90 (C-5); 127,04 (C-7); 129,63 (C-9); 131,34 (C-4); 134,19 (C-10); 149,58 (C-2).

**MS (EI):**  $m/z$  = 222 ([M(<sup>79</sup>Br)]<sup>+</sup>).

**AT-IR:**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3515, 3470, 3381, 1588, 1387, 1261, 1216, 130, 992, 866, 735, 542, 480.

### 7.3.34. Synthese von 3-(Trimethylsilyl)naphthalin-2-yltrifluormethansulfonat



P355

Unter Argon-Atmosphäre werden 2,7 g (12,1 mmol, 1 Äq.) 3-Bromnaphth-2-ol **223** vorgelegt und mit 2,75 mL (2,14 g, 13,3 mmol, 1,1 Äq.) HMDS versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei 80°C gerührt und das überschüssige HMDS im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 80 mL abs. THF aufgenommen und auf -100°C gekühlt. Dann werden 5,32 mL (13,3 mmol, 1,1 Äq., 2,5 M in Hexan) *n*-Butyllithium langsam zu getropft und eine Stunde bei -80°C gerührt. Anschließend wird wieder auf -100°C gekühlt und langsam 2,44 mL (4,09 g, 14,52 mmol, 1,2 Äq.) Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugegeben. Es wird 90 min bei -80°C gerührt und dann kalte, gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf RT gebracht, mit Wasser verdünnt und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingengt und durch Säulenchromatographie (Gradient 100% Hexan nach H/EE 20:1) aufgereinigt. So werden 1,59 g (4,57 mmol, 38%) des Produkts erhalten.

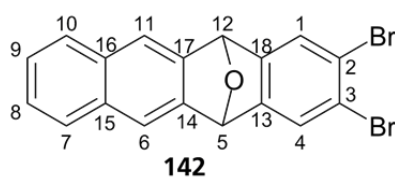
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 0,46 (s, H-11, 9 H); 7,53 - 7,59 (m, H-6,7, 2 H); 7,83 (s, H-1, 1 H); 7,84 - 7,89 (dd, H-5,8, 2 H); 8,03 (s, H-4, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = -0,57 (C-11); 116,64 (C-1,12); 127,08 (C-6); 127,90 (C-8); 127,91 (C-7); 128,10 (C-5); 131,22 (C-3); 131,96 (C-10); 134,28 (C-9); 137,68 (C-4); 152,72 (C-2).

**MS (EI):**  $m/z$  = 348 ([M]<sup>+</sup>).

**AT-IR:**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3057, 2958, 1596, 1419, 1206, 1138, 1000, 915, 835, 748, 610, 472.

### 7.3.35. Synthese von 2,3-Dibrom-5,12-dihydro-5,12-epoxytetracen



P361

2,27 g (7,51 mmol, 2,5 Äq.) 6,7-Dibrom-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin **126** und 1,77 g (7,51 mmol, 2,5 Äq.) 3,6-Di(Pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin **123** werden unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in 170 mL Chloroform gelöst. Die Lösung wird zweimal entgast und für zwei Stunden bei 50°C gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung im Vakuum zur Trockne eingengt, in 80 mL entgastem Acetonitril aufgenommen und mit 0,91 g (6,02 mmol, 2 Äq.) Cäsiumfluorid versetzt. Eine Lösung aus 1,05 g (3,01 mmol, 1 Äq.) 3-(Trimethylsilyl)naphthalin-2-yltrifluormethansulfonat **141** in 45 mL entgastem Acetonitril wird bei 50°C langsam zur Reaktionsmischung zu getropft und für drei Tage gerührt. Dann wird der Reaktionsansatz auf 300 mL Wasser gegeben und die wässrige Phase abgetrennt. Diese wird dreimal mit Essigester extrahiert, die vereinigten, organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 5:1) gereinigt, sodass 0,79 g (1,96 mmol, 65%) des Produkts erhalten werden.

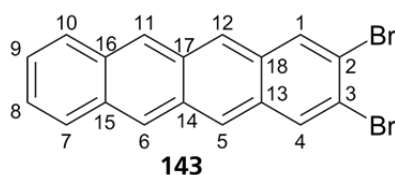
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 6,14 (s, H-5,12, 2 H); 7,44 - 7,46 (dd, H-8,9, 2 H); 7,60 (s, H-1,4, 2 H); 7,70 - 7,73 (dd, H-6,11, 2 H); 7,75 (s, H-7,10, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 81,85 (C-5,12); 119,52 (C-6,11); 122,24 (C-2,3); 125,87 (C-1,4); 126,71 (C-8,9); 128,39 (C-7,10); 132,51 (C-15,16); 142,59 (C-14,17); 148,57 (C-13,18).

MS (EI):  $m/z$  = 402 ([M(<sup>79</sup>Br<sup>81</sup>Br)]<sup>+</sup>).

AT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3637, 3012, 2954, 2855, 1419, 1355, 1084, 951, 828, 747, 659.

### 7.3.36. Synthese von 2,3-Dibromtetracen



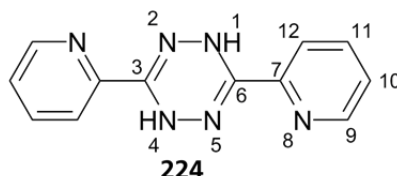
P362

Es werden 0,77 g (1,92 mmol, 1 Äq.) 2,3-Dibrom-5,12-dihydro-5,12-epoxytetracen **142** und 0,86 g (5,75 mmol, 3 Äq.) Natriumiodid unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in 70 mL trockenem Acetonitril und 7 mL trockenem Dichlormethan suspendiert. Dann werden vorsichtig 0,73 mL (0,63 g, 5,75 mmol, 3 Äq.) Trimethylsilylchlorid zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert, der Niederschlag wird mit Wasser und mit THF gewaschen, dann bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (0,42 g, 1,09 mmol, 57%). Das orange Produkt ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

**MS (EI):**  $m/z = 386$  ( $[M(^{79}\text{Br}^{81}\text{Br})]^+$ ).

**AT-IR:**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3052, 3022, 1415, 1291, 1082, 945, 909, 744, 659.

### 7.3.37. Synthese von 3,6-Di(pyridin-2-yl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin



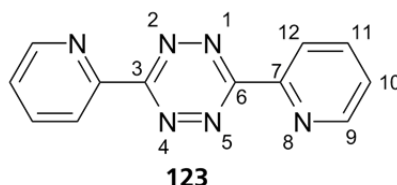
P116, 133, 144, 184, 326

In einem Schlenkkolben mit Rückflusskühler werden 0,92 mL (1 g, 9,6 mmol) 2-Cyanopyridin mit 1,46 mL (1,51 g, 30 mmol) Hydrazin-Monohydrat versetzt, der Kolben evakuiert und unter Argon-Atmosphäre gesetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf 90°C erhitzt, dann auf RT abgekühlt und in Wasser suspendiert. Die Suspension wird filtriert, der Filter mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und getrocknet. Es werden 0,74 g (6,2 mmol, 65%) des orangenen Produkts erhalten, dessen analytische Daten mit der Literatur<sup>[333]</sup> übereinstimmen.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7,33 - 7,37 (t, H-11, 2 H); 7,73 - 7,79 (t, H-10, 2 H); 8,04 - 8,07 (d, H-12, 2 H); 8,57 - 8,58 (d, H-9, NH, 4 H).

**MS (EI):**  $m/z = 238$  ( $[M]^+$ ).

### 7.3.38. Synthese von 3,6-Di(Pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin



P120, 135, 145, 185, 327

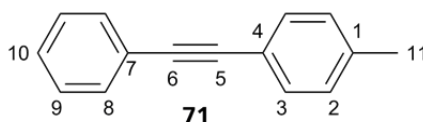
Zu einer Suspension von 0,74 g (3,10 mmol, 1 Äq.) 3,6-Di(pyridin-2-yl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin **224** in 100 mL Essigsäure (100%) werden unter starkem Rühren auf einmal 1,28 g (18,60 mmol, 6 Äq.) Natriumnitrit gegeben. Der Reaktionsmischung entweichen braune Gase und die Farbe ändert sich von orange auf pink. Es wird zwei Stunden bei RT gerührt, dann mit Wasser verdünnt und mit Dichlormethan extrahiert (3x). Die vereinigten, organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird für 30 min in Wasser suspendiert, filtriert und getrocknet. Es werden 0,72 g (3,05 mmol, 98%) des pinken Produkts erhalten, analytische Daten in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[333]</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7,56 - 7,60 (t, H-11, 2 H); 7,98 - 8,04 (t, H-10, 2 H); 8,74 - 8,76 (d, H-12, 2 H); 8,98 - 8,99 (d, H-9, 2 H).

MS (EI):  $m/z$  = 236 ( $[M]^+$ ).

## 7.4. Synthese des Chinoxalin-Monomers & Copolymerisation mit Styrol

### 7.4.1. Synthese von 1-Methyl-4-(phenylethynyl)benzol



P001, 046, 088, 157, 230, 339

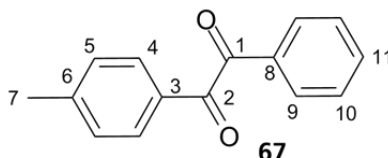
17,41 g (79,89 mmol, 1,01 Äq.) 4-Iodtoluol, 0,412 g (1,57 mmol, 0,02 Äq.) Triphenylphosphin, 0,337 g (0,48 mmol, 0,006 Äq.) bis(Triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid und 188 mL (137,24 g, 1,356 mol, 17,3 Äq.) trockenes Triethylamin werden in einem Dreihalskolben in 600 mL trockenem THF gelöst und entgast. Dann werden 0,300 g (1,57 mmol, 0,02 Äq.) Kupfer(I)-iodid zugegeben und erneut entgast. In einem anderen Kolben werden 8,7 mL (8,00 g, 78,47 mmol, 1 Äq.) Phenylacetylen in 200 mL trockenem THF gelöst und zweimal entgast. Die Acetylen-Lösung wird bei 50°C langsam zur Reaktionsmischung getropft und dann 60 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Reaktionsmischung mit 500 mL Diethylether verdünnt, filtriert und eingengt. Der Rückstand wird über Nacht in Hexan suspendiert gerührt, filtriert und im Vakuum getrocknet. Es werden 14,61 g (76,09 mmol, 97%) des Produkts als gelben Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 2,38 (s, H-11, 3 H); 7,16 – 7,18 (d, H-2, 2 H); 7,34 - 7,36 (m, H-9,10, 3 H); 7,44 – 7,45 (d, H-3, 2 H); 7,54 – 7,55 (dd, H-8, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 21,63 (C-11); 88,88 (C-5); 89,7 (C-6); 120,37 (C-4); 123,66 (C-7); 128,20 (C-9); 128,44 (C-10); 129,25 (C-2); 131,64 (C-3); 131,69 (C-8); 138,51 (C-1).

**MS (EI):**  $m/z$  = 192 ( $[M]^+$ ).

#### 7.4.2. Synthese von 1-Phenyl-2-(*p*-tolyl)ethan-1,2-dion



P002, 049, 089, 160, 231, 344

In 190 mL trockenem Dimethylsulfoxid werden 9,30 g (48,37 mmol, 1 Äq.) 1-Methyl-4-(phenylethynyl)benzol **71** gelöst und mit 1,08 g (4,81 mmol, 0,1 Äq.) Palladium(II)-acetat und 1,079 g (4,81 mmol, 0,1 Äq.) Kupfer(II)-bromid versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 72 h auf 120°C erhitzt und der Fortschritt der Reaktion mit Dünnschichtchromatographie überprüft. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung mit 600 mL Wasser versetzt, die wässrige Phase dreimal mit Essigester extrahiert, die vereinigten, organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in Essigester aufgenommen und über eine Fritte mit einer Schicht Kieselgel gegeben und mit Lösungsmittel gespült, bis das Filtrat farblos ist. Dieses wird erneut im Vakuum eingengt und so werden 10,76 g (48,03 mmol, 99%) des Produkts als rotes Öl erhalten.

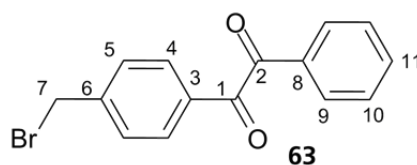
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 2,42 (s, H-7, 3 H); 7,29 – 7,31 (d, H-5, 2 H); 7,48 - 7,51 (t, H-10, 2 H); 7,62 – 7,65 (t, H-11, 1 H); 7,85 – 7,87 (d, H-4, 2 H); 7,95 – 7,97 (dd, H-9, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 22,00 (C-7); 129,06 (C-9); 129,83 (C-10); 129,95 (C-5); 130,09 (C-4); 130,71 (C-3); 133,22 (C-8); 134,85 (C-11); 146,29 (C-3); 194,37 (C-1); 194,84 (C-2).

**MS (EI):**  $m/z$  = 224 ( $[M]^+$ ).



#### 7.4.3. Synthese von 1-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-dion



P003, 044, 090, 094, 098, 163, 191

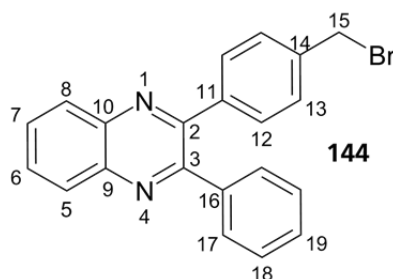
4,65 g (20,73 mmol, 1 Äq.) 1-Phenyl-2-(*p*-tolyl)ethan-1,2-dion **67** werden in 135 mL Tetrachlormethan gelöst und mit einem Gemenge aus 4,05 g (22,75 mmol, 1,1 Äq.) *N*-Bromsuccinimid und 150 mg (0,91 mmol) Azobis(isobutyronitril) versetzt. Der Reaktionsansatz wird für 20 h zum Rückfluss erhitzt und der Fortschritt der Reaktion durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Reaktion wird abgebrochen, sobald zweifach bromiertes Edukt im Spektrum zu erkennen ist. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum bis zu Trockne eingengt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und der unlösliche Feststoff verworfen. Das Filtrat wird wieder im Vakuum eingengt und durch Säulenchromatographie (H/EE 20:1) gereinigt, sodass 2,81 g (9,27 mmol, 45%) als gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 4,50 (s, H-7, 2 H); 7,50 - 7,54 (m, H-5,10, 4 H); 7,65 - 7,68 (t, H-11, 1 H); 7,95 - 7,98 (m, H-4,9, 4 H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 31,87 (C-7); 129,20 (C-5/C-10); 129,78 (C-5/C-10); 130,08 (C-4/C-9); 130,54 (C-4/C-9); 132,93 (C-3/C-8); 133,06 (C-3/C-8); 135,11 (C-11); 144,85 (C-6); 193,80 (C-1/C-2); 194,32 (C-1/C-2).

MS (EI):  $m/z$  = 304 ( $[\text{M}^{(81)\text{Br}}]^+$ ).

#### 7.4.4. Synthese von 2-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-3-phenylchinoxalin



P093, 128, 159, 168, 195

In 50 mL THF werden 0,855 g (2,82 mmol, 1 Äq.) 1-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-dion **63** und 0,305 g (2,82 mmol, 1 Äq.) 1,2-Diaminobenzol gelöst. Dann werden 1,1 mL Essigsäure (100%) zugegeben und die Reaktionsmischung für fünf Stunden auf 70°C erhitzt.

Die Reaktionsmischung wird im Vakuum bis zur Trockne eingengt, der Rückstand in Essigester aufgenommen und mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. So werden 1,02 g (2,72 mmol, 96%) des beigen Produkts erhalten.

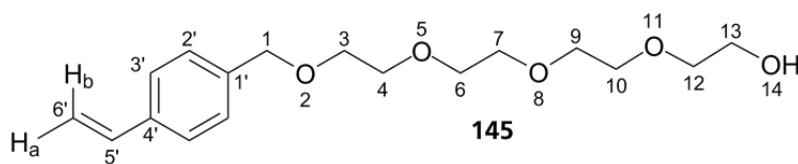
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 4,48 (s, H-15, 2 H); 7,34 - 7,37 (m, H-13,18,19, 5 H); 7,50 - 7,54 (m, H-12,17, 4 H); 7,75 - 7,78 (dd, H-6,7, 2 H); 8,16 - 8,20 (dd, H-5,8, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ (ppm) = 32,99 (C-15); 128,44 (C-19); 129,07 (C-5,8); 129,24 (C-13); 129,92 (C-12); 130,17 (C-17); 130,24 (C-18); 130,35 (C-6,7); 138,49 (C-14); 138,91 (C-16); 139,17 (C-11); 141,24 (C-9); 141,28 (C-10); 152,71 (C-2/3); 153,38 (C-2/3).

MS (EI): m/z = 376 ([M(<sup>81</sup>Br)]<sup>+</sup>).

UV/Vis (THF): λ<sub>max,onset</sub> = 391 nm.

#### 7.4.5. Synthese von 1-(4'-Vinylphenyl)-2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ol mit NaH

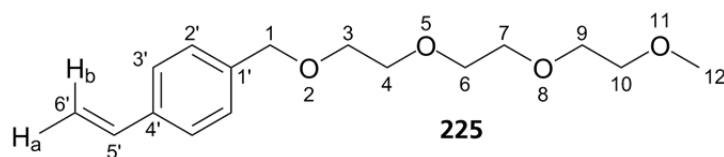


P112

Es werden in Anlehnung an die Literatur<sup>[292]</sup> 2,59 mL (2,93 g, 15,11 mmol) trockenes Tetraethylenglycol in 25 mL trockenem THF gelöst und auf 0°C gekühlt. 0,36 g (15,26 mmol, 1,01 Äq.) Natriumhydrid (60wt% Suspension in Mineralöl) werden langsam zugegeben und anschließend 55 mg (0,15 mmol, 0,01 Äq.) Tetrabutylammoniumiodid. Anschließend werden 2,13 mL (2,30 g, 15,11 mmol, 1 Äq.) 4-Vinylbenzylchlorid zugetropft und drei Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird vorsichtig mit Wasser versetzt und anschließend dreimal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und bis zur Trockne eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 1:2) gereinigt, sodass 2,2 g (7,08 mmol, 47%) des Produkts als gelbliches Öl erhalten werden, dessen analytische Daten mit der Literatur<sup>[214]</sup> übereinstimmen.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 3,66 (m, H-3,4,6,7,9, 14 H); 4,19 - 4,23 (t, H-10, 2 H); 4,55 (s, H-1, 2 H); 5,21 - 5,25 (d, H-6'a, 1 H); 5,71 - 5,77 (d, H-6'b, 2 H); 6,66 - 6,75 (t, H-5', 1 H); 7,28 - 7,31 (d, H-2', 2 H); 7,37 - 7,40 (d, H-3', 2 H).

#### 7.4.6. Synthese von 1-(4-Vinylphenyl)-2,5,8,11-tetraoxadodecan

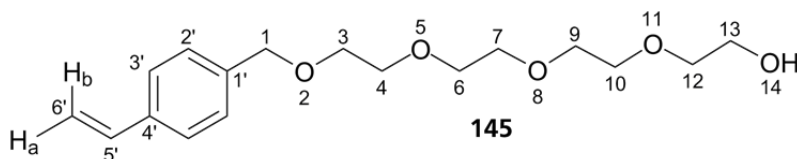


P111

2,2 mL (2,20 g, 13,44 mmol, 1,4 Äq.) Triethylenglycolmonomethylether werden in 20 mL trockenem THF vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Dann werden 0,5 g (20,16 mmol, 2,1 Äq.) Natriumhydrid (60wt% Suspension in Mineralöl) in kleinen Portionen zugegeben und eine Stunde gerührt. Im Anschluss wird eine Lösung aus 1,36 mL (1,46 g, 9,6 mmol, 1 Äq.) 4-Vinylbenzylchlorid in 10 mL trockenem THF zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gequencht, mit Wasser verdünnt und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Es werden 2,69 g (9,59 mmol, quant.) des Produkts als gelbes Öl erhalten, dessen analytische Daten mit der Literatur übereinstimmen.<sup>[334]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 3,38 (s, H-12, 3 H); 3,53 - 3,56 (t, H-3, 2 H); 3,64 - 3,67 (m, H-4,6,7,9,10, 10 H); 4,55 (s, H-1, 2 H); 5,21 - 5,25 (d, H-6'a, 1 H); 5,71 - 5,77 (d, H-6'b, 1 H); 6,66 - 6,76 (q, H-5', 1 H); 7,29 - 7,31 (d, H-2', 2 H); 7,37 - 7,40 (d, H-3', 2 H).

#### 7.4.7. Synthese von 1-(4'-Vinylphenyl)-2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ol mit NaOH



P364

Nach der Literatur<sup>[293]</sup> werden 4,65 mL (5,03 g, 33 mmol, 1 Äq.) 4-Vinylbenzylchlorid, 156 mL (175,5 g, 900 mmol, 27 Äq.) Tetraethylenglykol, 1,316 g (33 mmol, 1 Äq.) Natriumhydroxid und 0,594 g (33 mmol, 1 Äq.) Wasser bei 70°C für 24 h erhitzt. Dann wird die Reaktionsmischung mit 100 mL Wasser versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit Wasser zweimal gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird in Hexan und wenig EE aufgenommen und auf eine Fritte mit Kieselgel aufgetragen. Diese wird mit 500 mL Hexan und EE (10:1) und dann 1 L Hexan und EE (5:1) gewaschen. Das Produkt wird schließlich mit

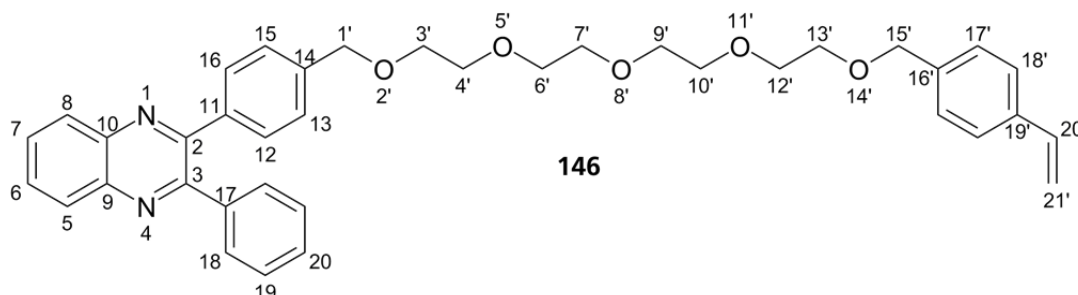
Essigester eluiert, dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, sodass 5,96 g (19,2 mmol, 58%) des Produkts als hellgelbe Flüssigkeit erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ (ppm) = 3,57 – 3,59 (t, H-12, 2 H); 3,60 – 3,62 (m, H-3, 2 H); 3,65 – 3,67 (m, H-4,6,7,9,10, 10 H); 3,68 – 3,70 (t, H-13, 2 H); 4,54 (s, H-1, 2 H); 5,20 - 5,23 (d, H-6'a, 1 H); 5,70 - 5,74 (d, H-6'b, 1 H); 6,66 - 6,72 (q, H-5', 1 H); 7,28 - 7,29 (m, H-2', 2 H); 7,36 - 7,37 (m, H-3', 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ (ppm) = 61,80 (C-13); 69,49 (C-3); 70,42 (C-10); 70,66 (C-4/6/7/9); 70,69 (C-4/6/7/9); 70,71 (C-4/6/7/9); 72,63 (C-12); 73,02 (C-1); 113,80 (C-6'); 126,27 (C-3'); 128,02 (C-2'); 136,63 (C-5'); 137,06 (C-4'); 137,93 (C-1').

MS (ESI): m/z = 333 [(M+Na)]<sup>+</sup>.

#### 7.4.8. Synthese von 2-Phenyl-3-(*p*-(15'-(*p*-vinylphenyl)-2',5',8',11',14'-pentaioxapentadecyl)-phenyl)chinoxalin durch Veretherung des VBC-TEG-Ethers mit Chinoxalin



P 097, 103, 122, 136, 162

Es werden 0,36 g (13,90 mmol, 4,5 Äq.) Natriumhydrid unter Argon-Atmosphäre in 225 mL trockenem THF suspendiert und auf 0°C gekühlt. Dann werden langsam 1,56 g (4,63 mmol, 1,5 Äq.) 1-(4'-Vinylphenyl)-2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ol **145** gelöst in 25 mL abs. THF zu getropft und die Reaktionsmischung wird in zwei Stunden auf RT kommen gelassen. In einem zweiten Schlenkkolben werden in 50 mL trockenem THF 1,16 g (3,09 mmol, 1 Äq.) 2-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-3-phenylchinoxalin **144** gelöst und über einen Tropftrichter zur Reaktionsmischung getropft. Es wird 14 Tage bei RT gerührt und dann mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gequencht und mit Wasser verdünnt. Dreimal wird mit Essigester extrahiert, die vereinigten, organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Durch Säulenchromatographie (100% DE) werden 0,71 g (1,17 mmol, 38%) des Produkts als gelbliches, zähes Öl erhalten.

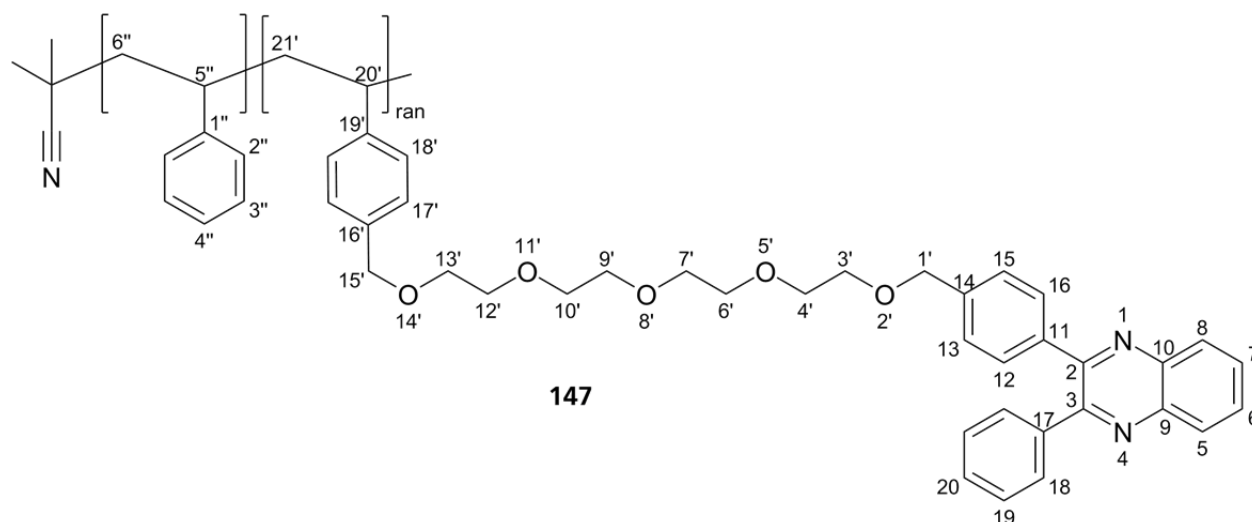
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 3,61 - 3,67 (m, H-3',4',6',7',9',10',12',13', 16 H); 4,54 (s, H-15', 2 H); 4,58 (s, H-1', 2 H); 5,20 - 5,24 (d, H-21a, 1 H); 5,69 - 5,75 (d, H-21b, 1 H); 6,65 - 6,74 (q, H-20', 1 H); 7,27 - 7,38 (m, H-13,15,19,20,17',18', 9 H); 7,49 - 7,54 (t, H-12,16,18, 4 H); 7,76 - 7,79 (dd, H-5,8, 2 H); 8,15 - 8,19 (dd, H-6,7, 2 H).

MS (EI):  $m/z$  = 604 ( $[\text{M}]^+$ ).

UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max, onset}}$  = 390 nm.

CV ( $\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ , THF):  $E_{\text{onset, red}}$  = -1,617 V.

#### 7.4.9. Copolymerisation des *p*-Chinoxalinmonomers mit Styrol



P142, 202

Eine Lösung aus 550 mg (5,292 mmol, 50 Äq.) entstabilisiertem Styrol und 160 mg (0,264 mmol, 1 Äq.) 2-Phenyl-3-(*p*-(15'-(*p*-vinylphenyl)-2',5',8',11',14'-pentaioxapentadecyl)-phenyl)chinoxalin **146** in 15 mL trockenem THF wird dreimal entgast. 86,7 mg (0,528 mmol, 2 Äq.) AIBN werden in 10 mL THF gelöst und ebenfalls dreimal entgast. Dann wird die Initiatorlösung zur Reaktionsmischung gegeben und für 24 h bei 70°C gerührt. Es wird auf RT kommen gelassen und in 250 mL Methanol ausgefällt. Das Produkt wird als 16,7 mg (2,35 wt%) eines beigen Feststoffs erhalten, welcher nach  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchung 4,76% der Chinoxalineinheit enthält.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,50 (*br-m*, H-6'',21'); 1,94 (*br-m*, H-5'',20'); 3,58 (s, H-3',4',6',7',9',10',12',13', 16 H); 4,42 (s, H-15', 2 H); 4,54 (s, H-1', 2 H); 6,60 - 7,07 (*br-m*, H-2'',3'',4'',17',18', 100 H); 7,27 - 7,31 (m, H-13,15,19,20, 5 H); 7,51 - 7,57 (m, H-12,16,18, 4 H); 7,73 - 7,77 (m, H-6,7, 2 H); 8,08 - 8,12 (m, H-5,8, 2 H).

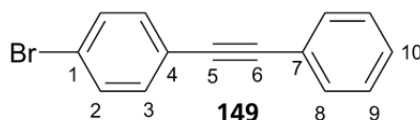
UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max, onset}}$  = 388 nm.

CV ( $\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ , THF):  $E_{\text{onset, red}} = -1,578 \text{ V}$ .

GPC (THF):  $M_n = 3654 \text{ g/mol}$  PDI=1,167.

DSC:  $T_g = 71,79 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 7.4.10. Synthese von 1-Brom-4-(Phenylethynyl)benzol



P047

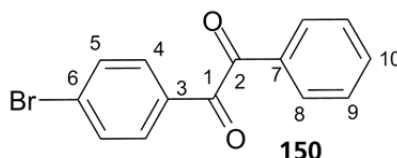
2 g (7,12 mmol, 1,01 Äq.) 4-Brom-1-iodtoluol, 37 mg (0,141 mmol, 0,02 Äq.) Triphenylphosphin, 30 mg (0,042 mmol, 0,006 Äq.) *bis*(Triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid und 17 mL (12,41 g, 122,6 mmol, 17,3 Äq.) trockenes Triethylamin werden in einem Dreihalskolben in 60 mL trockenem THF gelöst und entgast. Dann werden 27 mg (0,141 mmol, 0,02 Äq.) Kupfer(I)-iodid zugegeben und erneut entgast. In einem anderen Kolben werden 0,78 mL (0,725 g, 7,10 mmol, 1 Äq.) Phenylacetylen in 20 mL trockenem THF gelöst und zweimal entgast. Die Acetylen-Lösung wird bei 50°C langsam zur Reaktionsmischung getropft und dann 60 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Reaktionsmischung mit 50 mL Diethylether verdünnt, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Hexan rekristallisiert und es werden 1,558 g (6,06 mmol, 85%) des Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7,34 - 7,41 (m, H-3,8, 4 H); 7,46 - 7,54 (m, H-2,9,10, 5 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 88,44 (C-5); 90,64 (C-6); 122,39 (C-4); 122,61 (C-1); 123,05 (C-7); 128,54 (C-9); 128,65 (C-2); 131,76 (C-8); 133,16 (C-3).

MS (EI):  $m/z = 258$  ( $[\text{M}(^{81}\text{Br})]^+$ ).

#### 7.4.11. Synthese von 1-(4-Bromphenyl)-2-phenylethan-1,2-dion



P048

Zu einer Lösung aus 1,55 g (6,06 mmol, 1 Äq.) 1-Brom-4-(Phenylethynyl)benzol **149** in 55 mL DMSO werden 98,1 mg (0,553 mmol, 0,091 Äq.) Palladium(II)-chlorid gegeben und für 6,5 h

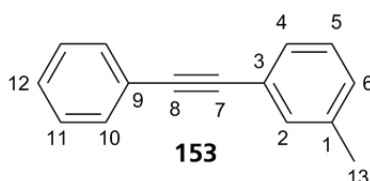
auf 140°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird etwas abkühlen gelassen und dann mit 150 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen werden mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Dann wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum auf 50% eingengt. Die Lösung wird über eine Fritte mit Kieselgel gegeben und unter Lichtausschluss bei 7°C gelagert.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7,49 - 7,55 (t, H-9, 2 H); 7,65 - 7,68 (d, H-5,10, 3 H); 7,83 - 7,86 (d, H-8, 2 H); 7,95 - 7,98 (d, H-4, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 129,22 (C-8); 130,08 (C-9); 130,63 (C-6); 131,38 (C-4); 131,90 (C-3); 132,58 (C-5); 132,93 (C-7); 135,20 (C-10); 193,40 (C-1); 193,96 (C-2).

[Substanz zu instabil um ein Massenspektrum zu erhalten]

#### 7.4.12. Synthese von 1-Methyl-3-(phenylethynyl)benzol



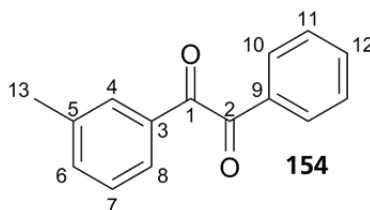
P206, 340

1 g (4,59 mmol, 1,01 Äq.) 3-Brom-1-iodtoluol, 24 mg (0,091 mmol, 0,02 Äq.) Triphenylphosphin, 19 mg (0,027 mmol, 0,006 Äq.) *bis*(Triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid und 11 mL (8,03 g, 79,40 mmol, 17,3 Äq.) trockenes Triethylamin werden in einem Dreihalskolben in 35 mL trockenem THF gelöst und entgast. Dann werden 17 mg (0,091 mmol, 0,02 Äq.) Kupfer(I)-iodid zugegeben und erneut entgast. In einem anderen Kolben werden 0,505 mL (0,469 g, 4,54 mmol, 1 Äq.) Phenylacetylen in 15 mL trockenem THF gelöst und zweimal entgast. Die Acetylen-Lösung wird bei 50°C langsam zur Reaktionsmischung getropft und dann über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Reaktionsmischung mit 50 mL Diethylether verdünnt, filtriert und eingengt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen, über eine Fritte mit Kieselgel gegeben und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Es werden 0,87 g (4,52 mmol; 98%) des Produkts als farbloses Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 2,36 (s, H-13, 3 H); 7,13 - 7,16 (d, H-6, 1 H); 7,24 - 7,27 (t, H-5, 1 H); 7,33 - 7,37 (m, H-2,4,11,12, 5 H); 7,52 - 7,55 (m, H-10, 2 H).

**MS (EI):**  $m/z$  = 192 ([M]<sup>+</sup>).

#### 7.4.13. Synthese von 1-Phenyl-2-(*m*-tolyl)ethan-1,2-dion



P208, 345

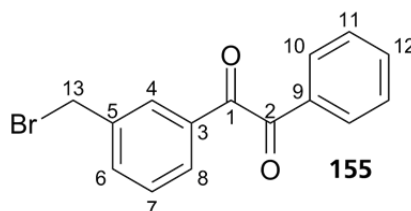
Es werden 8,69 g (45,26 mmol, 1 Äq.) 1-Methyl-3-(phenylethynyl)benzol **153** in 200 mL trockenem DMSO aufgenommen und 1,01 g (4,52 mmol, 0,1 Äq.) Palladium(II)-acetat und 1,00 g (4,52 mmol, 0,1 Äq.) Kupfer(II)-bromid zugefügt. Die Reaktionsmischung wird für 60 h bei 120°C gerührt, dann abgekühlt, mit 600 mL Wasser versetzt und dreimal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden getrocknet, im Vakuum eingengt und über eine Fritte mit Kieselgel gegeben. Es wird mit Essigester gewaschen bis das Filtrat farblos ist und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. So werden 9,53 g (42,54 mmol, 94%) des Produkts als langsam erstarrendes, rotes Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2,40 (s, H-13, 3 H); 7,36 - 7,41 (t, H-7, 1 H); 7,45 - 7,53 (m, H-4,11, 3 H); 7,62 - 7,67 (t, H-12, 1 H); 7,75 - 7,78 (d, H-6,8, 2 H); 7,95 - 7,99 (d, H-10, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 21,34 (C-13); 127,30 (C-8); 129,01 (C-7); 129,09 (C-11); 129,97 (C-1); 130,27 (C-6); 133,11 (C-9); 133,14 (C-3); 134,92 (C-12); 135,84 (C-4); 139,09 (C-5); 194,79 (C-2); 194,93 (C-1).

MS (EI):  $m/z$  = 224 ([M]<sup>+</sup>).

#### 7.4.14. Synthese von 1-(*m*-(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-dion



P209, 353

In 160 mL Tetrachlormethan werden 5 g (22,3 mmol, 1 Äq.) 1-Phenyl-2-(*m*-tolyl)ethan-1,2-dion **154** gelöst und ein Gemenge aus 4,37 g (24,55 mmol, 1,1 Äq.) *N*-Bromsuccinimid und 100 mg (0,60 mmol) Azobis(isobutyronitril) (AIBN) wird hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird für 24 h bei 80°C refluxiert. Dann werden erneut 100 mg AIBN



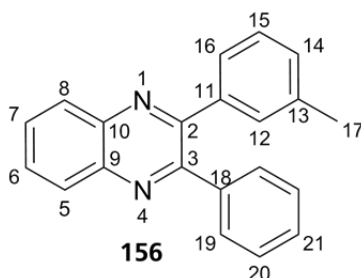
zugegeben und 24 h refluxiert, dann nochmal 100 mg AIBN zugegeben und 24 h refluxieren. Der Reaktionsfortschritt wird mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie überprüft und beendet, sobald zweifach bromiertes Edukt entsteht. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung abgekühlt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether suspendiert. Es wird filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 20:1) gereinigt, sodass 3,21 g (10,58 mmol, 47%) des Produkts erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 4,50 (s, H-13, 2 H); 7,49 - 7,54 (t, H-7,11, 3 H); 7,64 - 7,71 (m, H-6,12, 2 H); 7,87 - 7,89 (d, H-8, 1 H); 7,96 - 8,01 (m, H-4,10, 3 H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 32,06 (C-13); 129,16 (C-7,11); 129,70 (C-8); 129,98 (C-4); 130,05 (C-10); 132,92 (C-9); 133,57 (C-3); 135,13 (C-12); 135,49 (C-6); 139,13 (C-5); 193,80 (C-2); 194,13 (C-1).

MS (EI):  $m/z$  = 304 ( $[\text{M}(^{81}\text{Br})]^+$ ).

#### 7.4.15. Synthese von 2-(*m*-Tolyl)-3-phenylchinoxalin



P352

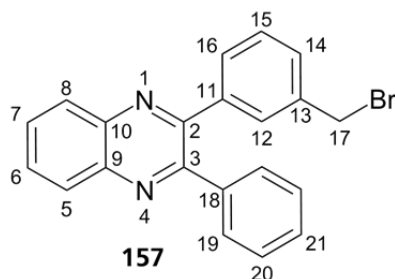
Es werden 1 g (4,46 mmol, 1 Äq.) 1-Phenyl-2-(*m*-tolyl)ethan-1,2-dion **154** und 0,48 g (4,46 mmol, 1 Äq.) 1,2-Diaminobenzol in 80 mL THF gelöst und 1,7 mL Essigsäure (100%) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei 70°C gerührt, auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Essigester aufgenommen, filtriert und das Filtrat wieder im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 10:1) gereinigt, sodass 0,864 g (2,91 mmol, 65%) des Produkts erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2,34 (s, H-17, 3 H); 7,17 - 7,21 (m, H-14,19, 3 H); 7,32 - 7,37 (m, H-15,20, 3 H); 7,45 (s, H-12, 1 H); 7,53 - 7,54 (m, H-16,21, 2 H); 7,76 - 7,78 (dd, H-6,7, 2 H); 8,20 - 8,22 (m, H-5,8, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ (ppm) = 21,54 (C-17); 127,23 (C-16); 128,10 (C-19); 128,33 (C-20); 128,96 (C-15); 129,20 (C-5/8); 129,24 (C-5/8); 129,78 (C-14); 129,97 (C-6,7); 130,09 (C-21); 130,55 (C-12); 138,22 (C-13); 138,86 (C-18); 139,08 (C-11); 141,20 (C-9,10); 153,60 (C-2/3); 153,70 (C-2/3).

MS (EI): m/z = 296 ([M(<sup>81</sup>Br)]<sup>+</sup>).

#### 7.4.16. Synthese von 2-(*m*-(Brommethyl)phenyl)-3-phenylchinoxalin



#### 6.5.3.1 Synthese durch radikalische Bromierung

##### P363

In 25 mL Tetrachlormethan werden 0,863 g (2,91 mmol, 1 Äq.) 2-(*m*-Tolyl)-3-phenylchinoxalin **156** gelöst und mit einem Gemenge aus 0,569 g (3,20 mmol, 1,1 Äq.) *N*-Bromsuccinimid und 50 mg AIBN versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf 80°C erhitzt, dann auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether suspendiert, filtriert und das Solvens unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt, sodass 0,440 g (1,17 mmol, 40%) des Produkts erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 4,42 (s, H-17, 2 H); 7,27 - 7,40 (m, H-14,15,20,21, 5 H); 7,44 - 7,47 (d, H-16, 1 H); 7,50 - 7,53 (m, H-19, 2 H); 7,58 (s, H-12, 1 H); 7,76 - 7,80 (dd, H-6,7, 2 H); 8,17 - 8,20 (m, H-5,8, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ (ppm) = 33,07 (C-17); 128,51 (C-21); 128,80 (C-15); 129,01 (C-20); 129,28 (C-5/8); 129,33 (C-5/8); 129,48 (C-14); 129,90 (C-19); 130,01 (C-16); 130,22 (C-6,7); 130,73 (C-12); 137,94 (C-11/13); 138,93 (C-11/13); 139,63 (C-18); 141,29 (C-10); 141,39 (C-9); 152,72 (C-2); 153,50 (C-3).

MS (EI): m/z = 376 ([M(<sup>81</sup>Br)]<sup>+</sup>).

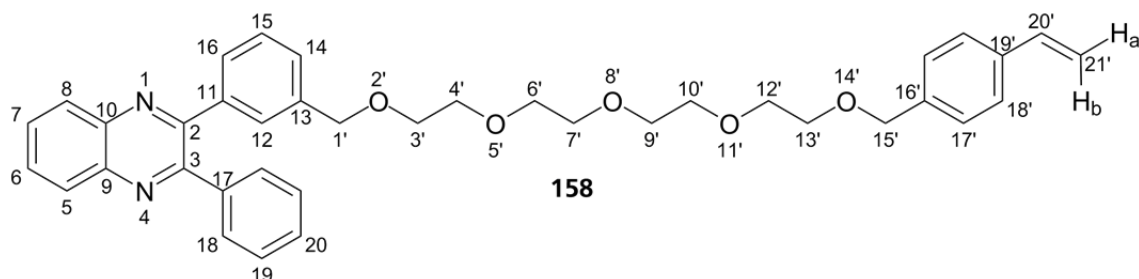
### 6.5.3.2 Synthese durch sauer katalysierte Kondensation

P320, 358

Es werden 2,507 g (8,27 mmol, 1 Äq.) 1-(*m*-(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-dion **155** und 0,984 g (9,09 mmol, 1,1 Äq.) 1,2-Diaminobenzol in 80 mL THF gelöst und 3,1 mL Essigsäure (100%) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei 70°C gerührt, dann das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Wasser und Essigester aufgenommen, die wässrige Phase wird noch zweimal mit Essigester extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie (H/EE 4:1) gereinigt. Das Produkt wird in 77% Ausbeute (2,4 g, 6,39 mmol) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 4,43 (s, H-17, 2 H); 7,28 - 7,41 (m, H-14,15,20,21, 5 H); 7,44 - 7,47 (d, H-16, 1 H); 7,51 - 7,52 (m, H-19, 2 H); 7,58 (s, H-12, 1 H); 7,78 - 7,80 (dd, H-6,7, 2 H); 8,18 - 8,20 (dd, H-5,8, 2 H).

### 7.4.17. Synthese von 2-Phenyl-3-(*m*-(15'-(*p*-vinylphenyl)-2',5',8',11',14'-penta-oxapentacyl)phenyl)chinoxalin



P366

Es werden 0,83 g (2,66 mmol, 1 Äq.) 1-(4'-Vinylphenyl)-2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ol **145** unter Argon-Atmosphäre in 170 mL trockenem THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Dann werden 0,51 g (12,79 mmol, 4,8 Äq.) Natriumhydrid (60 wt% Suspension in Mineralöl) langsam in Portionen zugegeben und die Reaktionsmischung wird in einer Stunde auf RT kommen gelassen. In einem zweiten Schlenkkolben wird in 110 mL trockenem THF 1,00 g (2,66 mmol, 1 Äq.) 2-(*m*-(Brommethyl)phenyl)-3-phenylchinoxalin **157** gelöst und über einen Tropftrichter zur Reaktionsmischung getropft. Es wird eine Woche bei RT gerührt und dann mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gequencht und mit Wasser verdünnt. Dreimal wird mit Essigester extrahiert, die vereinigten, organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und bis zur

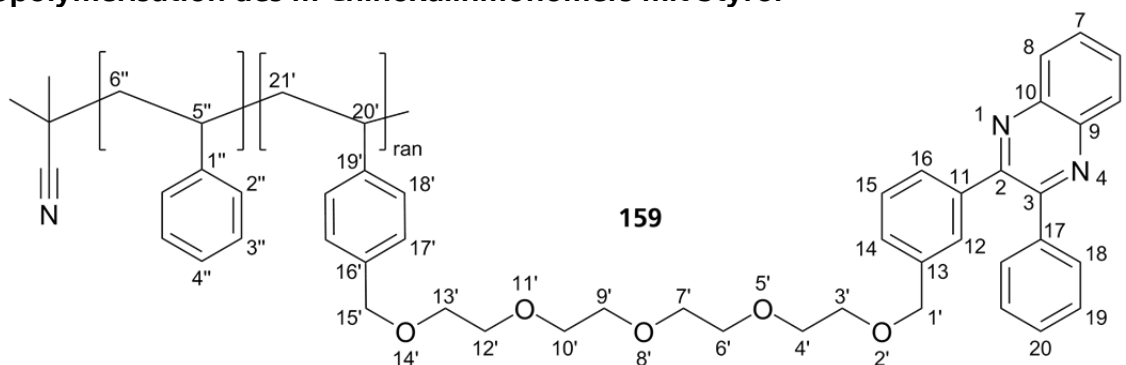
Trockne eingengt. Durch Säulenchromatographie (100% DE) werden 0,48 g (0,79 mmol, 29%) des Produkts als gelbliches, zähes Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 3,49 - 3,51 (t, H-3', 2 H); 3,61 - 3,63 (m, H-4',13', 4 H); 3,66 (m, H-6',7',9',10',12', 10 H); 4,53 (s, H-15', 2 H); 4,55 (s, H-1', 2 H); 5,21 - 5,24 (d, H-21a, 1 H); 5,71 - 5,75 (d, H-21b, 1 H); 6,68 - 6,73 (q, H-20', 1 H); 7,29 - 7,39 (m, H-14,15,19,20,17',18', 9 H); 7,43 - 7,45 (d, H-16, 1 H); 7,51 - 7,54 (t, H-12,18, 3 H); 7,77 - 7,79 (dd, H-5,8, 2 H); 8,18 - 8,20 (dd, H-6,7, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 69,40 (C-3'); 69,53 (C-4',13'); 70,76 (C-6',7',9',10',12',); 72,93 (C-15'); 73,04 (C-1'); 113,82 (C-21'); 126,29 (C-18'); 128,01 (C-14); 128,21 (C-16); 128,36 (C-17'); 128,45 (C-15,19,20); 128,86 (C-12,18); 129,23 (C-7); 129,32 (C-6); 129,96 (C-8); 130,05 (C-5); 136,65 (C-20'); 137,05 (C-19'); 138,02 (C-13); 138,61 (C-16'); 139,22 (C-11,17); 141,32 (C-9,10); 153,41 (C-2); 153,57 (C-3).

**MS (EI):**  $m/z$  = 604 ([M]<sup>+</sup>).

## 7.5. Copolymerisation des *m*-Chinoxalinmonomers mit Styrol



### P373

Eine Lösung aus 716 mg (6,87 mmol, 10 Äq.) über Calciumhydrid getrocknetem und dann überkondensiertem, entstabilisiertem Styrol und 416 mg (0,687 mmol, 1 Äq.) 2-Phenyl-3-(*m*-(15'-(*p*-vinylphenyl)-2',5',8',11',14'-pentaioxapentadecyl)-phenyl)chinoxalin **158** in 6 mL trockenem THF wird dreimal entgast. 65 mg (0,396 mmol, 0,5 Äq.) AIBN werden zur Reaktionsmischung gegeben, der Kolben in ein 70°C heißes Ölbad eingebracht und für sechs Tage gerührt. Es wird auf RT kommen gelassen und in 100 mL Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und erneut in THF aufgenommen. Es wird nochmal in 100 mL Methanol ausgefällt, der hellgelbe Feststoff abgetrennt und getrocknet. Es werden 0,396 g (35wt%) des Produkts erhalten, welches nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Untersuchung 7,89% der Chinoxalin-Einheit enthält.

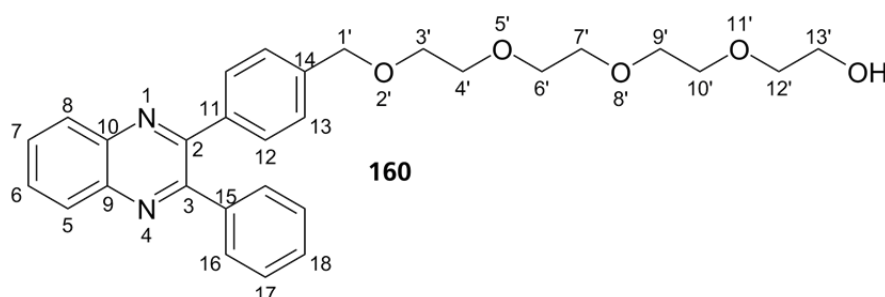
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 1,45 (*br-m*, H-6'',21''); 1,66 (*br-m*, H-5'',20''); 3,49 (t, H-3', 2 H); 3,66 (*br-m*, H-4',6',7',9',10',12',13', 14 H); 4,45 (s, H-15', 2 H); 4,52 (s, H-1', 2 H); 6,58 - 7,06 (*br-m*, H-2'',3'',4'',17',18', 58 H); 7,34 (m, H-13,15,19,20, 5 H); 7,43 (m, H-12, 1 H); 7,51 (m, H-16,18, 3 H); 7,79(m, H-6,7, 2 H); 8,20(m, H-5,8, 2 H).

IR: ν (cm<sup>-1</sup>) = 3055, 3027, 2923, 2853, 1620, 1472, 1452, 1365, 1253, 1044, 951, 823, 759, 644, 585.

GPC (THF): M<sub>n</sub> = 4120 g/mol PDI=1,492.

DSC: T<sub>g</sub> = 55,28 °C.

### 7.5.1. Synthese von 1'-(*p*-(3-phenylchinoxalin-2-yl)phenyl)-2',5',8',11'-tetraoxatridecan-13'-ol



P183, 198

4,3 g (11,46 mmol, 1 Äq.) 2-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-3-phenylchinoxalin **144** werden in 150 mL trockenem Tetraethylenglykol suspendiert und für 48 h auf 80°C erhitzt. Dann wird die Reaktionsmischung auf RT abkühlen gelassen und mit 300 mL Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Essigester extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen werden dreimal mit Wasser gewaschen. Dann wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wird als blassgelbes Öl erhalten (4,99 g, 10,21 mmol, 89%).

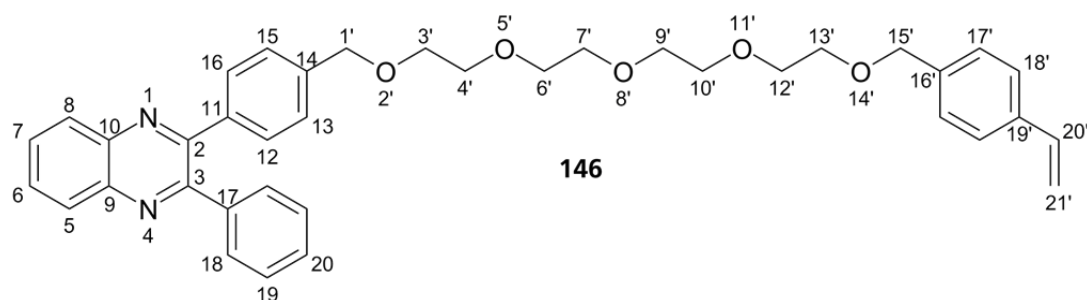
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 3,54 - 3,57 (t, H-12', 2 H); 3,62 - 3,66 (m, H-3',4',6',7',9', 10 H); 3,67 - 3,69 (m, H-13', 2 H); 3,70 - 3,73 (m, H-10', 2 H); 4,56 (s, H-1', 2 H); 7,28 - 7,35 (m, H-13,17,18, 5 H); 7,47 - 7,51 (m, H-12,16, 4 H); 7,72 - 7,75 (dd, H-6,7, 2 H); 8,13 - 8,16 (dd, H-5,8, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ (ppm) = 61,69 (C-13'); 67,97 (C-10'); 69,55 (C-3'); 70,33 (C-4'/6'/7'/9'); 70,63 (C-4'/6'/7'/9'); 72,65 (C-12'); 72,80 (C-1'); 127,47 (C-13/17/18); 128,33 (C-13/17/18); 129,18 (C-5/8); 129,20 (C-5/8); 129,85 (C-12/16); 129,94 (C-12/16);

129,98 (C-6,7); 138,35 (C-11,15); 139,09 (C-14); 141,21 (C-9,10); 153,20 (C-2/3); 153,46 (C-2/3).

MS (ESI):  $m/z = 489$  ( $[M]^+$ ).

#### 7.5.2. Synthese von 2-Phenyl-3-(*p*-(15'-(*p*-vinylphenyl)-2',5',8',11',14'-pentaioxapentadecyl)-phenyl)chinoxalin durch Veretherung des VBCs mit Chinoxalin-TEG-Ether

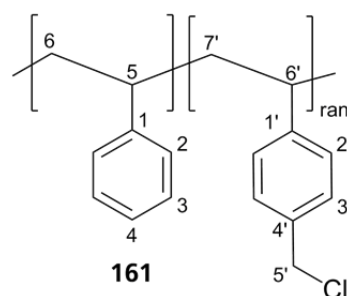


P190 (NaH), 212 (KH)

Es werden nach der Literatur<sup>[299]</sup> 293 mg (0,6 mmol, 1 Äq.) 1'-(*p*-(3-Phenylchinoxalin-2-yl)phenyl)-2',5',8',11'-tetraoxatridecan-13'-ol **160**, 100 mg (0,6 mmol, 1 Äq.) Kaliumiodid, 40 mg (0,15 mmol, 0,25 Äq.) [18]Krone-6 und 230 mg (1,5 mmol, 2,5 Äq.) 4-Vinylbenzylchlorid in 30 mL trockenem THF gelöst und mit 320 mg (2,4 mmol, 4 Äq.) Kaliumhydrid (30wt%) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 60 h bei RT gerührt und dann durch vorsichtige Zugabe von Wasser beendet. Die wässrige Phase wird dreimal mit Essigester extrahiert, die vereinigten, organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (100% DE) aufgereinigt, sodass 240 mg (0,39 mmol, 66%) des Produkts erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 3,60 - 3,67 (m, H-3',4',6',7',9',10',12',13', 16 H); 4,54 (s, H-15', 2 H); 4,58 (s, H-1', 2 H); 5,20 - 5,24 (d, H-21a, 1 H); 5,70 - 5,75 (d, H-21b, 1 H); 6,65 - 6,73 (q, H-20', 1 H); 7,30 - 7,36 (m, H-13,15,19,20,17',18', 9 H); 7,49 - 7,54 (m, H-12,16,18, 4 H); 7,76 - 7,79 (dd, H-6,7, 2 H); 8,16 - 8,19 (dd, H-6,7, 2 H).

### 7.5.3. Copolymerisation von Styrol mit 4-Vinylbenzylchlorid



P251, 256

Es werden 3 mL (26,21 mmol, 10 Äq.) über Calciumhydrid getrocknetes und dann überkondensiertes, entstabilisiertes Styrol und 0,37 mL (2,62 mmol, 1 Äq.) 4-Vinylbenzylchlorid in 12 mL trockenem Toluol gelöst und zweimal entgast. Dann werden 56,4 mg (0,174 mmol, 0,067 Äq.) Dibenzoylperoxid hinzugefügt und zwei weitere Male entgast. Dann wird die Reaktionsmischung in ein 110°C heißes Ölbad eingebracht und vier Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf RT abgekühlt und in 200 mL Methanol gefällt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 2,79 g (89wt%) des Polymers erhalten, welches nach  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchung 12,5% des Benzylchlorids enthält.

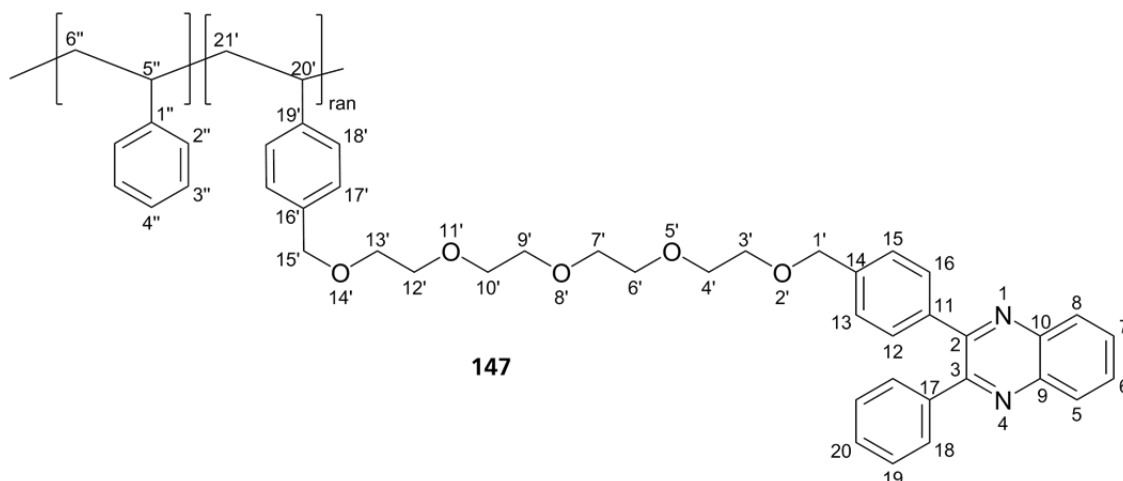
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,41 (*br-m*, H-6,7', 2,25 H); 1,86 (*br-m*, H-5,6', 1,12 H); 4,52 (*br-m*, H-5', 0,25 H); 6,56 (*br-m*, H-2, 2 H); 7,09 (*br-m*, H-3,4,2',3', 3,5 H).

AT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3026, 2981, 2921, 1492, 1451, 1266, 756, 697, 540.

GPC (THF):  $M_n$  = 3984 g/mol PDI=2,607.

DSC:  $T_g$  = 80,41 °C.

### 7.5.4. Polymeranaloge Umsetzung



P253, 268

500 mg Styrol-Vinylbenzylchlorid-Copolymer **161**, 270 mg (0,567 mmol, 1 Äq.) 1'-(p-(3-Phenylchinoxalin-2-yl)phenyl)-2',5',8',11'-tetraoxatridecan-13'-ol **160**, 94 mg (0,567 mmol, 1 Äq.) Kaliumiodid und 37 mg (0,142 mmol, 0,25 Äq.) [18]Krone-6 werden in 30 mL trockenem THF gelöst und mit 91 mg (2,268 mmol, 4 Äq.) Kaliumhydrid (30wt%) versetzt. Nach fünf Tagen Rühren bei RT wird die Reaktion mit wenig Wasser abgebrochen und die Mischung in 300 mL Methanol gefällt. Der hellgelbe Niederschlag wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird erneut in THF aufgenommen und in 300 mL Hexan gefällt und getrocknet. Es werden 0,355 g (47wt%) des Polymers erhalten, welches nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Untersuchung 6,1% der Chinoxalineinheit enthält.

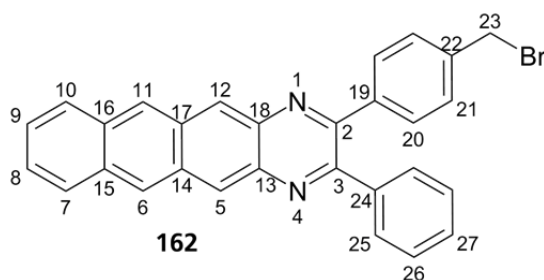
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 1,43 (*br-m*, H-6'',21'); 1,89 (*br-m*, H-5'',20'); 3,67 (*br-m*, H-3',4',6',7',9',10',12',13', 16 H); 4,45 (s, H-15', 2,8 H); 4,58 (s, H-1', 2 H); 6,58 (*br-m*, H-2'', 30 H); 7,04 (*br-m*, H-3'',4'',17',18', 54 H); 7,32 (m, H-13,15,19,20, 5 H); 7,52 (m, H-12,16,18, 4 H); 7,74 (m, H-6,7, 2 H); 8,16 (m, H-5,8, 2 H).

AT-IR: ν (cm<sup>-1</sup>) = 3024, 2980, 2917, 1493, 1452, 1097, 759, 697, 542.

GPC (THF): M<sub>n</sub> = 8434 g/mol PDI=2,313.

DSC: T<sub>g</sub> = 69,28 °C.

#### 7.5.5. Synthese von 2-(p-(Brommethyl)phenyl)-3-phenylnaphtho[2,3-*g*]chinoxalin



P150, 155, 172

In 10 mL THF werden 0,2 g (0,96 mmol) 2,3-Diaminoanthracen **64** und 0,29 g (0,96 mmol) 1-(p-(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-dion **63** gelöst und mit 0,5 mL Essigsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird in ein 70°C heißes Ölbad eingebracht, 20 min refluxiert, unter Lichtausschluss abkühlen gelassen und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit Hexan extrahiert und das Lösungsmittel abdekantiert. Der Rückstand wird in Essigester suspendiert, filtriert und der Filter gewaschen bis das Filtrat farblos ist. Die



Filtrate werden vereinigt und unter Lichtausschluss im Vakuum eingengt. So werden 0,282 g (0,59 mmol, 61%) des Produkts als roter Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 4,61 (s, H-23, 2 H); 7,33 - 7,39 (m, H-26,27, 3 H); 7,40 - 7,42 (d, H-21, 2 H); 7,44 - 7,46 (dd, H-8,9, 2 H); 7,59 - 7,62 (m, H-20,25, 4 H); 8,05 - 8,07 (dd, H-7,10, 2 H); 8,84 (s, H-5,12, 2 H); 8,94 (s, H-6,11, 2 H).

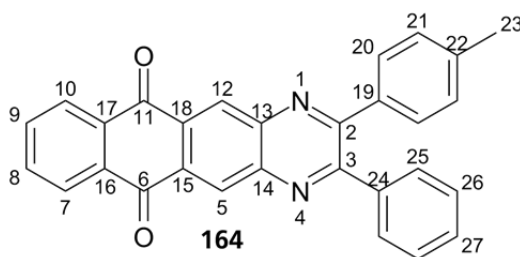
**<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 33,55 (C-23); 126,77 (C-8,9); 127,89 (C-5/12); 127,92 (C-5/12); 128,58 (C-6/11); 128,62 (C-6/11); 128,79 (C-7,10); 129,15 (C-27); 129,57 (C-21); 129,76 (C-26); 130,86 (C-20/25); 131,19 (C-20/25); 133,04 (C-14/19); 133,06 (C-14/19); 133,41 (C-15,16); 138,46 (C-13,18); 140,18 (C-22); 140,50 (C-19/24); 140,53 (C-19/24); 154,42 (C-3); 154,94 (C-2).

**MS (EI):**  $m/z$  = 476 ( $[M(^{81}\text{Br})]^+$ ).

**UV/Vis (THF):**  $\lambda_{\text{max, onset}}$  = 556 nm.

**CV (Bu<sub>4</sub>N(PF<sub>6</sub>), THF):**  $E_{\text{onset, red}}$  = -0,895 V.

#### 7.5.6. Synthese von 2-Phenyl-3-(*p*-tolyl)naphtho[2,3-*g*]chinoxalin-6,11-dion



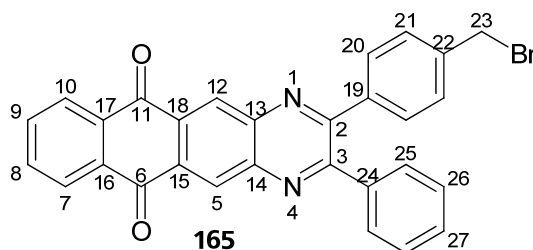
P314, [323](#)

1,85 g (8,25 mmol, 5 Äq.) 1-Phenyl-2-(*p*-tolyl)ethan-1,2-dion **63** und 0,393 g (1,65 mmol, 1 Äq.) 2,3-Diaminoanthrachinon **74** werden in 45 mL THF gelöst und mit 0,5 mL Essigsäure versetzt. Nach 60 h bei 70°C wird die Reaktionsmischung auf RT abkühlen gelassen und das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 80 mL Hexan suspendiert, drei Stunden gerührt und das Hexan wird abdekantiert. Der Vorgang wird zweimal wiederholt und der Rückstand getrocknet. Es werden 0,605 g (1,42 mmol, 86%) als braun-roter Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 2,37 (s, H-23, 3 H); 7,16 - 7,19 (d, H-21, 2 H); 7,36 - 7,39 (m, H-26,27, 3 H); 7,53 - 7,55 (d, H-25, 2 H); 7,64 - 7,66 (d, H-20, 2 H); 7,88 - 7,91 (dd, H-8,9, 2 H); 8,36 - 8,39 (dd, H-7,10, 2 H); 8,95 (s, H-5,12, 2 H).

**MS (EI):**  $m/z$  = 426 ( $[M]^+$ ).

### 7.5.7. Synthese von 2-Phenyl-3-(*p*-(brommethyl)phenyl)naphtho-[2,3-*g*]chinoxalin-6,11-dion



#### 6.5.7.1 Synthese durch sauer katalysierte Kondensation

P322, 367, 371

0,5 g (1,65 mmol, 1 Äq.) 1-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-dion **63** und 0,393 g (1,65 mmol, 1 Äq.) 2,3-Diaminoanthrachinon **74** werden in 33 mL THF gelöst und mit 0,66 mL Essigsäure versetzt. Nach sechs Tagen bei 70°C wird die Reaktionsmischung auf RT abkühlen gelassen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 80 mL Hexan suspendiert, drei Stunden gerührt und das Hexan abdekantiert. Der Vorgang wird zweimal wiederholt und der Rückstand getrocknet. Es werden 0,694 g (1,37 mmol, 83%) des Produkts als braun-roter Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 4,61 (s, H-23, 2 H); 7,37 - 7,45 (dd, H-8,9, 2 H); 7,62 - 7,66 (dd, H-7,10, 2 H); 7,89 - 7,92 (m, H-20,25, 4 H); 8,37 - 8,40 (m, H-21,26,27, 5 H); 8,99 (s, H-5,12, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 33,34 (C-23); 127,33 (C-20); 128,06 (C-7,10); 129,04 (C-25); 129,78 (C-27); 130,37 (C-26); 131,02 (C-21); 131,36 (C-8,9); 134,49 (C-16,17); 134,51 (C-15,18); 135,11 (C-5,12); 139,54 (C-22); 139,60 (C-24); 140,87 (C-19); 143,83 (C-14); 143,89 (C-13); 156,85 (C-3); 157,00 (C-2); 182,35 (C-6,11).

MS (EI):  $m/z$  = 506 ( $[M(^{81}\text{Br})]^+$ ).

#### 6.5.7.2. Synthese durch radikalische Bromierung

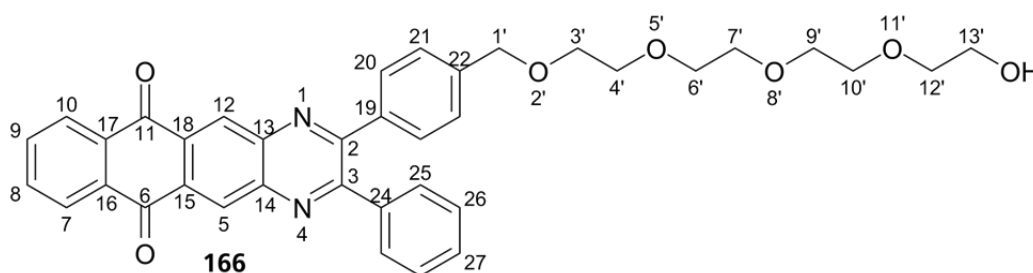
P319, 334

In 5 mL Tetrachlormethan werden 0,584 g (1,37 mmol, 1 Äq.) 2-Phenyl-3-(*p*-tolyl)naphtho-[2,3-*g*]chinoxalin-6,11-dion **164** gelöst und mit einem Gemenge aus 0,268 g (1,51 mmol, 1,1 Äq.) *N*-Bromsuccinimid und 15 mg AIBN versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf 80°C erhitzt und der Reaktionsfortschritt mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie kontrolliert. Nach 1, 3 und 6 Tagen wird erneut dieselbe Menge NBS und AIBN zugegeben. Dann wird auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether

und Wasser suspendiert, filtriert und der Filter mit Essigester und THF gewaschen. Die beiden Waschfraktionen werden vereinigt und das Solvens unter reduziertem Druck entfernt. So werden 0,485 g (0,959 mmol, 70%) des Produkts erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 4,61 (s, H-23, 2 H); 7,37 - 7,45 (dd, H-8,9, 2 H); 7,61 - 7,66 (dd, H-7,10, 2 H); 7,89 - 7,92 (m, H-20,25, 4 H); 8,37 - 8,40 (m, H-21,26,27, 5 H); 8,98 (s, H-5,12, 2 H).

#### 7.5.8. Synthese von 2-(p-(13'-Hydroxy-2',5',8',11'-tetraoxatridecyl)phenyl)-3-phenyl-naphtho-[2,3-g]chinoxalin-6,11-dion



##### 6.5.8.1. Veretherung mit Kaliumhydrid als Base

P336

0,612 g (1,21 mmol, 1 Äq.) 2-Phenyl-3-(p-(brommethyl)phenyl)naphtho[2,3-g]chinoxalin-6,11-dion **165**, 0,940 g (4,84 mmol, 4 Äq.) Tetraethylenglykol, 0,201 g (1,21 mmol) Kaliumiodid und 0,079 g (0,302 mmol, 0,25 Äq.) [18]Krone-6 werden in 60 mL trockenem THF aufgenommen unter Rühren mit 0,647 g (4,84 mmol, 4 Äq.) Kaliumhydrid (30wt% in Mineralöl) versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei RT gerührt und vorsichtig durch Zugabe von Wasser beendet. Die wässrige Phase wird dreimal mit Essigester extrahiert, getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird für drei Stunden in Wasser suspendiert, filtriert und getrocknet. Dann wird das Rohprodukt in Hexan suspendiert, drei Stunden gerührt und das Lösungsmittel abdekantiert. Der Vorgang wird zweimal wiederholt, das Produkt dann getrocknet. Es werden 0,250 g (0,404 mmol, 33%) des Produkts erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 3,59 - 3,75 (m, H-3',4',6',7',9',10',12',13', 16 H); 4,61 (s, H-1', 2 H); 7,34 - 7,44 (m, H-21,26,27, 5 H); 7,57 - 7,62 (m, H-20,25, 4 H); 7,85 - 7,88 (dd, H-8,9, 2 H); 8,41 - 8,44 (dd, H-7,10, 2 H); 9,12 (s, H-5,12, 2 H).

### 6.5.8.2. Thermische Veretherung

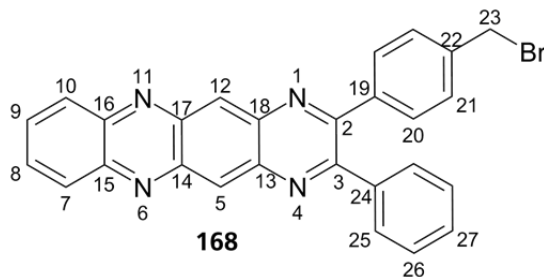
P324

0,485 g (0,959 mmol) 2-Phenyl-3-(*p*-(bromomethyl)phenyl)naphtho[2,3-*g*]chinoxalin-6,11-dion **165** und 15 mL Tetraethylenglykol werden zusammen vorgelegt und für sechs Tage auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Reaktionsmischung mit Wasser verdünnt, dreimal mit Essigester extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Hexan suspendiert, drei Stunden gerührt, dann wird das Solvens abdekantiert und der Vorgang wiederholt. Der Rückstand wird getrocknet, sodass 0,164 g (0,265 mmol, 28%) des Produkts erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 3,59 - 3,73 (m, H-3',4',6',7',9',10',12',13', 16 H); 4,62 (s, H-1', 2 H); 7,35 - 7,44 (m, H-21,26,27, 5 H); 7,58 - 7,62 (m, H-20,25, 4 H); 7,86 - 7,89 (dd, H-8,9, 2 H); 8,41 - 8,44 (dd, H-7,10, 2 H); 9,12 (s, H-5,12, 2 H).

MS (EI): *m/z* = 618 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.5.9. Synthese von 2-(*p*-(Bromomethyl)phenyl)-3-phenylpyrazino[2,3-*b*]phenazin



P151, 158, 170, 199

0,2 g (0,95 mmol, 1 Äq.) 2,3-Diaminophenazin wird in 22 mL Methanol suspendiert, dann werden 0,29 g (0,95 mmol, 1 Äq.) 1-(*p*-(Bromomethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-dion **63** und 0,8 mL Essigsäure zugegeben und in ein 65°C heißes Ölbad eingebracht. Nach 90 min wird auf RT abkühlen gelassen, filtriert und der Filter mit Methanol gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Es werden 0,14 g (0,29 mmol, 31%) als brauner Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 500 MHz): δ (ppm) = 4,62 (s, H-23, 2 H); 7,38 - 7,46 (m, H-21,26,27, 5 H); 7,64 - 7,69 (m, H-20,25, 4 H); 7,88 - 7,91 (dd, H-8,9, 2 H); 8,23 - 8,27 (dd, H-7,10, 2 H); 9,10 (s, H-5,12, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 125 MHz): δ (ppm) = 33,40 (C-23); 128,92 (C-21/26/27); 129,68 (C-5,12); 129,80 (C-21/26/27); 130,31 (C-21/26/27); 130,99 (C-20,25); 131,35 (C-7,10); 132,33 (C-8,9); 139,97 (C-22); 140,86 (C-19,24) 141,10 (C-15,16); 143,38 (C-14,17); 146,17 (C-13,18); 156,04 (C-3); 156,56 (C-2).

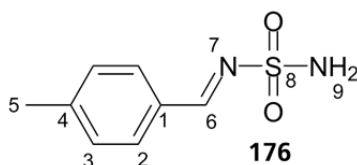
MS (EI): m/z = 478 ([M(<sup>81</sup>Br)]<sup>+</sup>).

UV/Vis (THF): λ<sub>max, onset</sub> = 542 nm.

CV (Bu<sub>4</sub>N(PF<sub>6</sub>), THF): E<sub>onset, red</sub> = -0,511 V.

## 7.6. Synthese eines asymmetrisch substituierten Diphenylethandiamins

### 7.6.1. Synthese von *N*[(4-Methylphenyl)methylen]sulfamid



P223, 224, 227

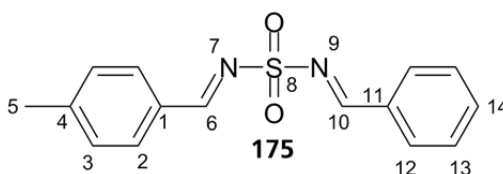
Es werden in Anlehnung an die Literatur<sup>[310]</sup> 0,613 mL (5,2 mmol, 0,624 g, 1 Äq.) *p*-Tolualdehyd und 1 g (10,4 mmol, 2 Äq.) Sulfamid in 15 mL trockenem Ethanol vorgelegt und für 12 h refluxiert. Dann werden 2 g Molsieb zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 24 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird Wasser zugegeben und der entstehende Niederschlag wird abfiltriert. Der Filter wird mit Diethylether wiederholt gewaschen, die vereinigten, organischen Waschphasen getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Es werden 0,71 g (3,58 mmol, 68%) des Produkts erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 500 MHz): δ (ppm) = 2,41 (s, H-5, 3 H); 7,34 (s, NH-9, 2 H); 7,39 - 7,40 (d, H-3, 2 H); 7,87 - 7,89 (d, H-2, 2 H); 8,87 (s, H-6, 1 H)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 125 MHz): δ (ppm) = 21,34 (C-5); 129,90 (C-3); 129,94 (C-1); 130,36 (C-2); 144,81 (C-4); 166,35 (C-6).

MS (EI): m/z = 198 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.6.2. Synthese von *N*[(4-Methylphenyl)methylen]-*N*-(phenylmethylen)sulfamid

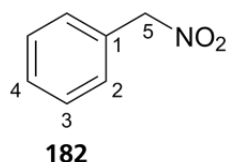


P244

Es werden in Anlehnung an die Literatur<sup>[311]</sup> 0,166 g (0,837 mmol, 1 Äq.) *N*-[(4-Methylphenyl)methylen]-sulfamid **176** und 0,127 g (0,837 mmol, 1 Äq.) Dimethylacetal unter Argon-Atmosphäre in einer Destillationsapparatur vermengt und für 15 h auf 170°C erhitzt. Das dabei frei werdende Methanol wird abdestilliert. Die Reaktionsmischung wird unter Vakuum abkühlen gelassen, in Dichlormethan aufgenommen und in Pentan ausgefällt. Der Rückstand wird filtriert und getrocknet, sodass 0,228 g (0,798 mmol, 95%) des Produkts erhalten werden können. Das Produkt erwies sich als instabil.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2,45 (s, H-5, 3 H); 7,35 - 7,37 (d, H-3, 2 H); 7,53 - 7,57 (t, H-13, 2 H); 7,66 - 7,71 (t, H-14, 1 H); 7,86 - 7,90 (d, H-2, 2 H); 7,98 - 8,01 (d, H-12, 2 H); 9,08 - 9,15 (dd, H-6,10, 2 H).

### 7.6.3. Synthese von Phenylnitromethan



P246, 247, 248, 252, 254, 257, 264

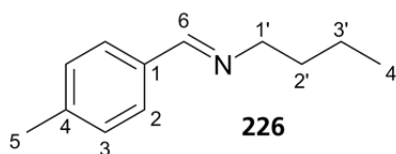
In Anlehnung an die Literatur<sup>[313]</sup> werden in 10 mL trockenem DMF 1,04 g (15 mmol, 1,5 Äq.) Natriumnitrit gelöst und dann mit 1,2 g (20 mmol, 2 Äq.) Harnstoff versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf -10°C gekühlt und dann langsam eine Lösung aus 1,18 mL (1,71 g, 10 mmol, 1 Äq.) Benzylbromid in 10 mL trockenem DMF zugetropft. Es wird für zwei Stunden bei -10°C gerührt und anschließend über Nacht bei -18°C gelagert. Dann wird die Reaktionsmischung auf 50 mL Eiswasser gegeben, die wässrige Phase dreimal mit 20 mL kaltem DE extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen mit 50 mL kalter, gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeeengt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (H/DCM 10:1) gereinigt, sodass 0,56 g (4,08 mmol, 40%) des Produkts erhalten werden konnten. Das Produkt erwies sich als instabil und sollte bei -18°C gelagert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 5,44 (s, H-5, 2 H); 7,45 (m, H-2,3,4, 5 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 80,18 (C-5); 129,22 (C-2); 129,88 (C-1); 130,09 (C-4); 130,11 (C-3).

MS (EI):  $m/z$  = 105 ([M-O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

#### 7.6.4. Synthese von N-(4-Methylbenzyliden)butan-1'-amin



P261

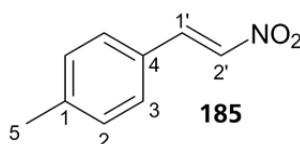
Es werden in Anlehnung an die Literatur<sup>[335]</sup> 30 mL trockenes Toluol mit 10 g Molsieb vermischt und dann 12,01 g (0,1 mol) *p*-Tolualdehyd und 7,31 g (0,1 mol) *n*-Butylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für eine Stunde auf 110°C erhitzt, dann auf RT abkühlen gelassen, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 16,89 g (0,096 mmol, 96%) des Produkts als gelbe Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0,93 - 0,96 (t, H-4', 3 H); 1,35 - 1,43 (q, H-3', 2 H); 1,65 - 1,71 (q, H-2', 2 H); 2,38 (s, H-5, 3 H); 3,58 - 3,61 (t, H-1', 2 H); 7,20 - 7,22 (d, H-3, 2 H); 7,61 - 7,62 (d, H-2, 2 H); 8,23 (s, H-6, 1 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 14,04 (C-4'); 20,61 (C-3'); 21,60 (C-5); 33,22 (C-2'); 61,60 (C-1'); 128,12 (C-2); 129,42 (C-3); 133,97 (C-1); 140,77 (C-4); 160,75 (C-6).

MS (EI):  $m/z$  = 175 ([M]<sup>+</sup>).

#### 7.6.5. Synthese von 1-Methyl-4-(2'-nitrovinyl)benzol



P265, 266, 316

In Anlehnung an die Literatur<sup>[336]</sup> werden 6 g (50 mmol) *p*-Tolualdehyd in 10 mL Methanol gelöst und auf -20°C gekühlt. Dann wird eine Lösung aus 2,7 mL Nitromethan (50 mmol) in 10 mL Methanol ebenfalls auf -20°C gekühlt und zur Aldehyd-Lösung getropft. 10 mL wässrige NaOH-Lösung (4 M) werden auf -20°C gekühlt und langsam zur Reaktionsmischung getropft. Es wird vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf 5°C kommen gelassen. Die Reaktionsmischung wird wieder auf -20°C gekühlt, mit 20 mL Eiswasser versetzt und dann in 50 mL kalte, wässrige HCl (2 M) getropft. Es wird 15 Minuten gerührt, filtriert und der Filter mit Wasser nachgewaschen. Das Rohprodukt wird in wenig Essigester aufgenommen und auf eine Fritte mit Kieselgel aufgetragen. Nach dem Verdunsten des

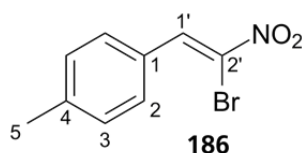
Lösungsmittels wird das Produkt mit 500 mL H/DCM (10:1) eluiert. Das Produkt wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels in 38%iger Ausbeute erhalten (3,13 g, 19,17 mmol).

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 2,41 (s, H-5, 3 H); 7,24 - 7,27 (d, H-3, 2 H); 7,43 - 7,46 (d, H-2, 2 H); 7,55 - 7,59 (d, H-1', 1 H); 7,97 - 8,01 (d, H-2', 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 21,81 (C-5); 127,48 (C-4); 129,33 (C-2); 130,30 (C-3); 136,50 (C-1'); 139,28 (C-2'); 143,23 (C-1).

**MS (EI):**  $m/z$  = 163 ([M]<sup>+</sup>).

#### 7.6.6. Synthese von 1-(2'-Brom-2'-nitrovinyl)-4-methylbenzol



P271, 318

In Anlehnung an die Literatur<sup>[313]</sup> werden 2,8 g (17,16 mmol, 1 Äq.) 1-Methyl-4-(2'-nitrovinyl)-benzol **185** in 70 mL Cyclohexan gelöst und mit 2,21 mL (2,17 g, 27,45 mmol, 1,6 Äq.) trockenem Pyridin versetzt. Dann werden 1,32 mL (4,11 g, 25,74 mmol, 1,5 Äq.) Brom zugetropft und für 24 Stunden bei 90°C gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung eingeeengt, der Rückstand in Essigester und wenig Wasser gelöst und zweimal mit 10%iger, wässriger Natriumthiosulfat-Lösung extrahiert. Die Thiosulfat-Lösungen werden mit Essigester reextrahiert, die vereinigten, organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Gradient H/DCM 10:1 nach 3:1) gereinigt, sodass 1,59 g (6,56 mmol, 38%) des Produkts erhalten werden.

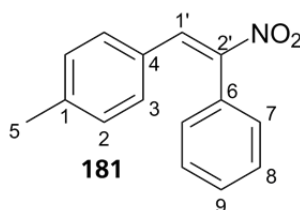
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 2,42 (s, H-5, 3 H); 7,29 - 7,31 (d, H-3, 2 H); 7,80 - 7,82 (d, H-2, 2 H); 8,63 (s, H-1', 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 21,87 (C-5); 127,24 (C-2'); 127,49 (C-1); 129,88 (C-3); 131,27 (C-2); 136,68 (C-1'); 143,12 (C-4).

**MS (EI):**  $m/z$  = 243 ([M(<sup>81</sup>Br)]<sup>+</sup>).



#### 7.6.7. Synthese von 1-Methyl-4-(2'-nitro-2'-phenylvinyl)benzol



P272, 321

1,59 g (6,56 mmol, 1 Äq.) 1-(2'-Brom-2'-nitrovinyl)-4-methylbenzol **186** und 1,20 g (9,85 mmol, 1,5 Äq.) Phenylboronsäure werden in 65 mL trockenem THF gelöst und dreimal entgast. 1,74 g (16,4 mmol, 2,5 Äq.) Natriumcarbonat werden in 6,5 mL Wasser gelöst und ebenfalls dreimal entgast. Es wird 0,38 g (0,328 mmol, 0,05 Äq.) *tetrakis*(Triphenylphosphan)palladium(0) zur THF-Lösung gegeben und dann die Natriumcarbonat-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 40 min bei RT gerührt und dann über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird mit Essigester verdünnt, die Mischung über eine Fritte mit Kieselgel gegeben und mit etwas Essigester gespült. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Gradient H/EE 5:1 nach 3:1) als 1,36 g (5,68 mmol, 87%) eines gelben Feststoffs erhalten. Dieser kann für analytische Zwecke aus Ethanol rekristallisiert werden.

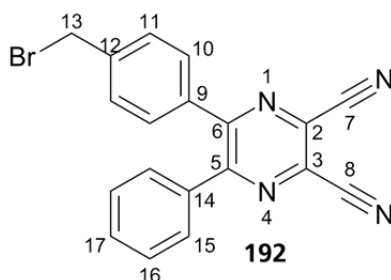
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ (ppm) = 2,31 (s, H-5, 3 H); 6,98 - 6,99 (d, H-3, 2 H); 7,03 - 7,04 (d, H-2, 2 H); 7,32 - 7,34 (d, H-7, 2 H); 7,47 - 7,51 (m, H-8,9, 3 H); 8,22 (s, H-1', 1 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ (ppm) = 21,61 (C-5); 128,56 (C-4); 129,36 (C-9); 129,66 (C-2); 130,08 (C-8); 130,74 (C-7); 131,02 (C-6); 131,35 (C-3); 135,13 (C-1'); 141,70 (C-1); 149,00 (C-2').

MS (EI): m/z = 239 ([M]<sup>+</sup>).

## 7.7. Synthese eines Pyrazinopyrazins

### 7.7.1. Synthese von 5-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-6-phenylpyrazin-2,3-dicarbonitril



P295

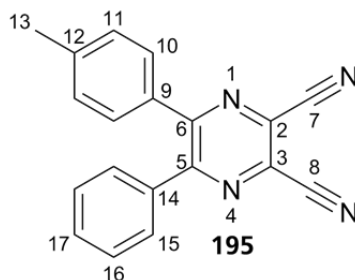
In 3 mL THF werden 0,1 g (0,925 mmol, 1 Äq.) Diaminomaleonitril und 0,28 g (0,934 mmol, 1,01 Äq.) 1-(*p*-(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-dion **63** gelöst und mit 0,05 mL Essigsäure (100%) versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in heißem Essigester suspendiert, filtriert und bei -18°C erkalten lassen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Essigester gewaschen und eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 5:1) gereinigt, sodass 0,236 g (0,631 mmol, 68%) des Produkts erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 4,47 (s, H-13, 2 H); 7,37 - 7,42 (m, H-11,15, 4 H); 7,46 - 7,57 (m, H-10,16,17, 5 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 32,16 (C-13); 113,22 (C-7,8); 129,11 (C-10); 129,61 (C-15); 129,94 (C-17); 130,04 (C-2,3); 130,41 (C-16); 131,44 (C-11); 135,22 (C-9/14); 135,26 (C-9/14); 141,18 (C-12); 154,67 (C-5/6); 155,50 (C-5/6).

MS (APCI):  $m/z$  = 377 ( $[\text{M}(^{81}\text{Br})]^+$ ).

### 7.7.2. Synthese von 5-(*p*-Tolyl)-6-phenylpyrazin-2,3-dicarbonitril



P309, 315

Es werden 0,27 g (0,925 mmol) 1-(*p*-Tolyl)-2-phenylethan-1,2-dion **67** und 0,1 g (0,925 mmol) Diaminomaleonitril in 3 mL THF gelöst und mit 0,05 mL Essigsäure (100%)

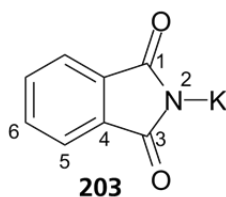
versetzt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung 24 Stunden bei RT gerührt. Dann werden 0,05 g (0,46 mmol, 0,5 Äq.) Diaminomaleonitril zugegeben und erneut 12 Stunden bei RT gerührt. Das Solvens wird anschließend im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (H/EE 10:1) gereinigt, sodass 0,153 g (0,516 mmol, 56%) des Produkts erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 2,39 (s, H-13, 3 H); 7,16 - 7,17 (d, H-11, 2 H); 7,36 - 7,40 (t, H-16, 2 H); 7,43 - 7,48 (m, H-15,17, 3 H); 7,55 - 7,56 (d, H-10, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 21,63 (C-13); 113,36 (C-7,8); 128,98 (C-10); 129,51 (C-2,3); 129,73 (C-15); 129,85 (C-17); 129,99 (C-16); 131,19 (C-11); 132,46 (C-9); 135,67 (C-14); 142,08 (C-12); 155,29 (C-5/6); 155,51 (C-5/6).

**MS (EI):**  $m/z$  = 296 ([M]<sup>+</sup>).

### 7.7.3. Synthese von Kaliumphthalimid



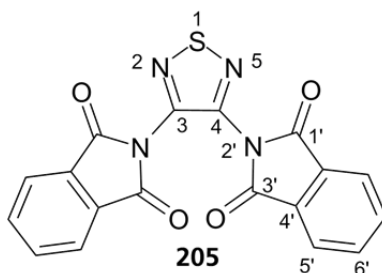
P278

Nach der Literatur werden 4,41 g (30 mmol, 1 Äq.) Phthalimid in 30 mL Ethanol suspendiert, während 4,21 g (75 mmol, 2,5 Äq.) Kaliumhydroxid in 20 mL Methanol gelöst werden. Die KOH-Lösung wird dann langsam zur Phthalimid-Suspension getropft und die Reaktionsmischung für 1,5 Stunden bei RT gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit 10 mL Ethanol gewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es werden 4,59 g (24,78 mmol, 82%) des Produkts als weißer Feststoff erhalten, dessen analytische Daten mit der Literatur übereinstimmen.

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7,33 - 7,37 (m, H-5, 2 H); 7,37 - 7,41 (m, H-6, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 75 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 119,36 (C-5); 130,13 (C-6); 139,35 (C-4); 185,10 (C-1,3).

#### 7.7.4. Synthese von 3,4-Di(isoindol-1',3'-dion)-1,2,5-thiadiazol



P280, 303, 378

2,86 g (15,48 mmol, 2,4 Äq.) trockenes Kaliumphthalimid **203** werden nach der Literatur<sup>[321]</sup> in 45 mL trockenem DMF suspendiert und 1 g (6,45 mmol, 1 Äq.) 3,4-Dichlor-1,2,5-thiadiazol langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für fünf Stunden bei 65°C gerührt, dann auf RT kommen gelassen und mit 65 mL Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es werden 2,25 g (5,98 mmol, 93%) des Produkts als beiger Feststoff erhalten.

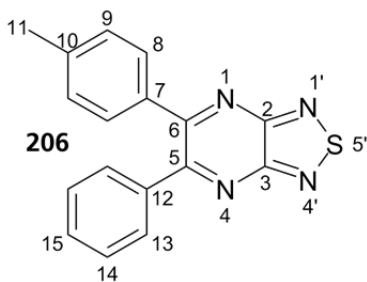
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7,77 - 7,80 (dd, H-5', 4 H); 7,89 - 7,92 (dd, H-6', 4 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 124,58 (C-5'); 131,55 (C-6'); 135,11 (C-4'); 142,15 (C-3,4); 164,69 (C-1',3').

MS (EI):  $m/z$  = 376 ([M]<sup>+</sup>).

AT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3102, 3068, 2981, 2886, 1720, 1483, 1362, 1117, 1067, 885, 712, 533.

#### 7.7.5. Synthese von 5-Phenyl-6-(*p*-tolyl)-[1',2',5']thiadiazolo[3,4-*b*]pyrazin



P350, 356

0,564 g (1,5 mmol, 1,5 Äq.) 3,4-Di(isoindol-1',3'-dion)-1,2,5-thiadiazol **205** werden in 10 mL trockenem DMF vorgelegt und dreimal entgast. Die Suspension wird auf 0°C gebracht und für eine Stunde Ammoniak-Gas eingeleitet. Die nun klare Lösung wird mit Argon gespült und mit entgaster Essigsäure sauer eingestellt. In einem zweiten Kolben werden 0,224 g (1 mmol,

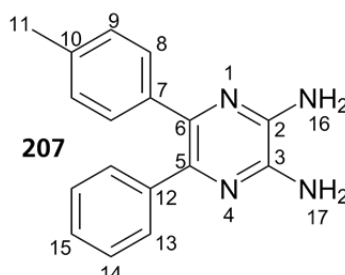
1 Äq.) 1-(*p*-Tolyl)-2-phenylethan-1,2-dion **67** in 5 mL trockenem DMF gelöst und dreimal entgast. Diese Lösung wird nun zur Reaktionsmischung gegeben und auf 70°C über Nacht erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in H/EE 5:1 suspendiert, filtriert und der Filter mit dem Lösungsmittelgemisch gewaschen. Die Waschphasen werden im Vakuum eingeeengt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt, sodass 99,5 mg (0,326 mmol, 33%) des Produkts erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ (ppm) = 2,36 (s, H-11, 3 H); 7,12 - 7,14 (d, H-9, 2 H); 7,32 - 7,35 (t, H-14, 2 H); 7,40 - 7,45 (m, H-13,15, 3 H); 7,54 - 7,56 (d, H-8, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ (ppm) = 21,52 (C-11); 128,41 (C-14); 129,14 (C-9); 130,12 (C-15); 130,18 (C-8); 130,29 (C-13); 134,94 (C-7); 138,07 (C-12); 140,65 (C-10); 153,19 (C-2/3); 153,38 (C-2/3); 158,74 (C-5); 158,81 (C-6).

MS (EI): m/z = 304 ([M]<sup>+</sup>).

#### 7.7.6. Synthese von 5-Phenyl-6-(*p*-tolyl)pyrazin-2,3-diamin



P365, [374](#)

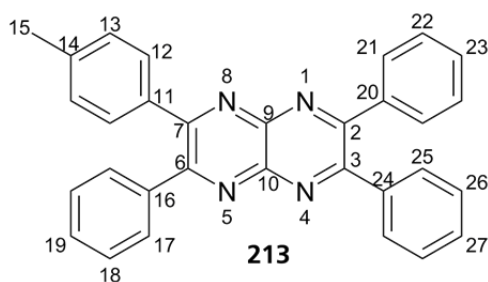
In 33 mL Methanol werden nach der Literatur<sup>[237]</sup> 1,107 g (3,635 mmol, 1 Äq.) 5-Phenyl-6-(*p*-tolyl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*b*]pyrazin **206** und 4,101 g (18,175 mmol, 5 Äq.) Zinn(II)-chlorid Dihydrat gelöst und unter Rühren mit 33 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 60°C erhitzt, drei Stunden gerührt und dann mit Wasser verdünnt. Diese Mischung wird durch Zugabe von Natriumcarbonat auf einen pH-Wert von 8 eingestellt, dann dreimal mit Essigester extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch Rekristallisation aus Methanol gereinigt, sodass 0,771 g (2,79 mmol, 77%) des Produkts erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):** δ (ppm) = 2,26 (s, H-11, 3 H); 5,35 - 5,37 (d, H-16,17, 4 H); 6,94 - 6,96 (d, H-9, 2 H); 7,08 - 7,15 (m, H-14,15, 3 H); 7,20 - 7,22 (d, H-8, 2 H); 7,31 - 7,33 (d, H-13, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):** δ (ppm) = 21,27 (C-11); 126,98 (C-15); 128,15 (C-9); 128,88 (C-14); 130,54 (C-8); 130,63 (C-13); 136,50 (C-10); 138,87 (C-7); 138,90 (C-6); 139,12 (C-5); 141,94 (C-12); 143,06 (C-2/3); 143,21 (C-2/3).

**MS (EI):** m/z = 276 ([M]<sup>+</sup>).

#### 7.7.7. Synthese von 2,3,6-Triphenyl-7-(*p*-tolyl)pyrazino[2,3-*b*]pyrazin



P376

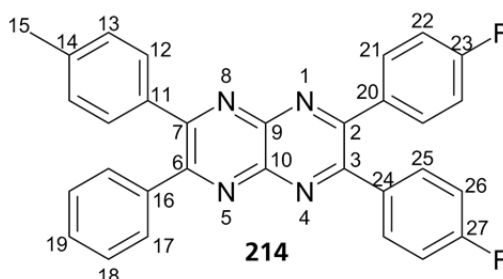
In 30 mL THF werden 0,35 g (1,266 mmol) 5-Phenyl-6-(*p*-tolyl)pyrazin-2,3-diamin **207** und 0,266 g (1,266 mmol) Benzil gelöst und mit 1 mL Essigsäure (100%) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für fünf Tage auf 70°C erhitzt und nach dem Abkühlen auf RT im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 5:1) gereinigt, sodass 41 mg des Produkts (0,091 mmol, 7,1%) leicht verunreinigt erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):** δ (ppm) = 2,38 (s, H-15, 3 H); 7,14 - 7,16 (d, H-13, 2 H); 7,33 - 7,37 (m, H-18,22,26, 6 H); 7,39 - 7,43 (m, H-19,23,27, 3 H); 7,57 - 7,59 (d, H-12, 2 H); 7,66 - 7,69 (m, H-17,21,25).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):** δ (ppm) = 21,55 (C-15); 128,39 (C-18); 128,55 (C-22,26); 129,14 (C-23,27); 129,78 (C-13); 130,27 (C-19); 130,33 (C-12); 130,40 (C-17,21,25); 135,08 (C-11); 138,05 (C-20,24); 138,25 (C-16); 140,18 (C-14); 142,72 (C-9/10); 142,88 (C-9/10); 157,23 (C-2/3/6); 157,40 (C-2/3/6); 157,53 (C-7).

**MS (EI):** m/z = 450 ([M]<sup>+</sup>).

#### 7.7.8. Synthese von 2,3-bis-(*p*-Fluorphenyl)-6-phenyl-7-(*p*-tolyl)pyrazino[2,3-*b*]pyrazin



P377

In 30 mL THF werden 0,35 g (1,266 mmol) 5-Phenyl-6-(*p*-tolyl)pyrazin-2,3-diamin **207** und 0,312 g (1,266 mmol) 1,2-bis(4-Fluorphenyl)ethan-1,2-dion gelöst und mit 1 mL Essigsäure (100%) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für fünf Tage auf 70°C erhitzt und nach dem Abkühlen auf RT im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (H/EE 5:1) gereinigt, sodass 31 mg des Produkts (0,064 mmol, 5,1%) leicht verunreinigt erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 2,38 (s, H-15, 3 H); 7,04 - 7,08 (t, H-22,26, 4 H); 7,14 - 7,16 (d, H-13, 2 H); 7,35 - 7,38 (t, H-18, 2 H); 7,40 - 7,43 (t, H-19, 1 H); 7,56 - 7,58 (d, H-12, 2 H); 7,64 - 7,68 (m, H-17,21,25, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 21,56 (C-15); 115,67 (C-22/26); 115,84 (C-22/26); 128,46 (C-18); 129,19 (C-13); 129,91 (C-19); 130,31 (C-12); 130,41 (C-17); 132,41 (C-21/25); 132,48 (C-21/25); 134,00 (C-20,24); 134,98 (C-11); 138,14 (C-16); 140,36 (C-14); 142,68 (C-9/10); 142,84 (C-9/10); 155,83 (C-2/3/6); 156,00 (C-2/3/6); 157,83 (C-7); 162,89 (C-23/27); 164,88 (C-23/27).

**MS (EI):**  $m/z$  = 486 ([M]<sup>+</sup>).

---

## 8. Anhang

---

### Abkürzungsverzeichnis

---

A	Akzeptor
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AO	Atomorbital
BG	<i>Bottom-gate</i>
BINAP	2,2'-bis(Diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BPO	Benzoylperoxid
BPT	3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin
BTBT	Benzothieno[3,2- <i>b</i> ]benzo-thiophen
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CMOS	<i>complementary metal-oxide semiconductor</i>
CV	Cyclovoltammetrie
D	Donor
DA	DIELS-ALDER-Reaktion
dba	Benzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DE	Diethylether
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOS	<i>Density of states</i>
DPP	Diketopyrrolopyrrol
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DTT	Dithienylthieno[3,2- <i>b</i> ]thiophen
EA	Elektronenaffinität
EE	Essigester
FET	Feldeffekttransistor
GIXS	Röntgenstreuung mit streifendem Einfall
GPC	Gelpermeationschromatographie



H	Hexan
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOAc	Essigsäure
HOMO	Höchstes, besetztes Molekülorbital
IBF	Isobenzofuran
IP	Ionisationspotential
IR	Infrarotspektroskopie
ITO	Indiumzinnoxid
LCAO	Linearkombination der Atomorbitale
LUMO	Niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital
MeCN	Acetonitril
MeLi	Methylolithium
MO	Molekülorbital
MOSFET	Metall-Oxid-Feldeffekttransistor
NaOtBu	Natrium- <i>tert</i> -butanolat
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NDI	Naphthalintetracarboxydiimid
OFET	Organsicher Feldeffekttransistor
OLED	Organische Leuchtdioden
OTS	Octadecyltrichlorsilan
P3HT	Poly-3-hexylthiophen
PDI	Polydispersitätsindex
PeDI	Perylentetracarboxydiimid
PEDOT:PSS	Poly-3,4-ethylendioxythiophen : Polystyrolsulfonat
PES	Photoelektronenspektroskopie
PET	Polyethylenterephthalat
Pyr	Pyridin
RT	Raumtemperatur
SAM	<i>Self-assembled monolayer</i>
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung
SCE	Kalomelelektrode
TCNQ	Tetracyanochinodimethan

---

TEA	Triethylamin
TiOPc	Titanylphthalocyanin
TG	<i>Top-gate</i>
TIPS	Tri(isopropyl)silylethynyl
TFT	Dünnschichttransistor
THF	Tetrahydrofuran
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TTF	Tetrathiafulvalen
Ts	Tosyl
VBC	4-Vinylbenzylchlorid
VOPc	Vanadylphthalocyanin
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung
WF	Austrittsarbeit
ZnPc	Zinkphthalocyanin

---

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 1-1: Jährliche Anzahl wissenschaftlicher Publikationen und angemeldeter Patente im Bereich „organische Elektronik“ (Quellen: Web of Science, Scifinder).....	1
Abbildung 1-2: Bild eines flexiblen Schaltkreises auf einem Polymerfilm. <sup>[19]</sup> .....	3
Abbildung 2-1: Schema eines n-Kanal Sperrschichtfeldeffekttransistors mit und ohne angelegter Spannung. ....	5
Abbildung 2-2: Schema eines n-Kanal Isolierschicht-Feldeffekttransistors im Spannungs-freien Zustand (a), mit Spannung $U_{GS}$ (b) und mit Spannung $U_{GS}$ und $U_{DS}$ (c) angelegt. ....	6
Abbildung 2-3: Ausgangs- und Transferkennlinie eines OFETs in Abhängigkeit von $U_{GS}$ in Abwandlung von TIAN. <sup>[39]</sup> .....	7
Abbildung 2-4: Coplanare und gestapelte Bauteilarchitekturen für Dünnschichttransistoren, jeweils als <i>top-gate</i> - und <i>bottom-gate</i> -Konfiguration. ....	8
Abbildung 2-5: Energie-Level-Diagramm des Leitungskanals von p- und n-leitenden OFETs (in Anlehnung an KLAUK <sup>[41]</sup> ). ....	10
Abbildung 2-6: Molekülorbitalenergiediagramm von Ethen mit der Orbitalorientierung und schematische Darstellung der Wellenfunktion (links) und den resultierenden Molekülorbitalen (rechts). ....	12

Abbildung 2-7: Molekülorbitaldiagramm von Ethen über Butadien zu Polyacetylen. ....	13
Abbildung 2-8: Hüpfprozess von Ladungsträgern in einem Halbleiter mit der Darstellung der Verteilung aller möglichen Zustände (Zustandsdichte) und der Verteilung der besetzten, lokalen Zustände (Ladungsdichte).....	15
Abbildung 2-9: Verschiedene Kristallstrukturen mit Ladungstransportrichtungen (rote Pfeile). ....	16
Abbildung 2-10: Strukturformeln von Pentacen <b>1</b> , TIPS-Pentacen <b>2</b> und Poly-3-hexylthiophen <b>3</b> . ....	17
Abbildung 2-11: Morphologien eines polykristallinen Films eines organischen Halbleiters (angelehnt an TONEY <sup>[82]</sup> ).....	18
Abbildung 2-12: Molekülorbitale von Ethen vor und nach der Substitution mit Stickstoff (in Anlehnung an <sup>[54]</sup> ). ....	19
Abbildung 2-13: <i>Small Molecule</i> -Vertreter <b>4</b> , <b>5</b> (Film, Vakuum Abscheidung (VD)), <b>6</b> (Einkristall) und <b>7</b> (Film, <i>spin coating</i> ) der NDIs mit Elektronen-Mobilitäten [ $e^-$ ] und LUMO-Lagen. <sup>[103-105]</sup> .....	23
Abbildung 2-14: NDI-Thiophen-Copolymere <b>8</b> (Film, <i>spin coating</i> ) und <b>9</b> (Film, <i>spin coating</i> ) mit Elektronen- [ $e^-$ ] und Loch-Mobilitäten [ $h^+$ ] und LUMO-Energielagen. <sup>[112]</sup> .....	24
Abbildung 2-15: <i>Small Molecule</i> -Vertreter <b>10</b> (Film, VD) und <b>11</b> (Einkristall) der Perylentetracarboxydiimide mit Ladungsträger-Mobilitäten und LUMO-Lagen. ....	26
Abbildung 2-16: Isoindigo-Thiophen-Copolymere <b>12</b> und <b>13</b> (Film, <i>spin coating</i> ) mit Ladungsträger-Mobilitäten und LUMO-Lagen. ....	27
Abbildung 2-17: Thienoisindigo-Naphthalin-Copolymer <b>14</b> (Film, <i>spin coating</i> ) und Diisindigo-Benzodifurandion <b>15</b> (Einkristall) mit Ladungsträger-Mobilitäten und LUMO-Lage. ....	28
Abbildung 2-18: Diisindigo-Benzodifurandion-Bithiophen-Copolymere <b>16</b> - <b>18</b> (alle Film, <i>spin coating</i> ) mit Ladungsträgermobilitäten und LUMO-Lagen. ....	28
Abbildung 2-19: Dipyridin-DPP-Bithiophen- <b>19</b> (Film, <i>spin coating</i> ) und DPP-Dithiophen-Bithiophen-Copolymer <b>20</b> (Film, <i>spin coating</i> ) mit Ladungsträgermobilitäten. ....	29
Abbildung 2-20: Dithiophen-DPP-Selenothiophen-Copolymer <b>21</b> (Film, <i>solution shearing</i> ) mit Ladungsträgermobilitäten. ....	30
Abbildung 2-21: Beispiele für chinoide Halbleiter <b>22</b> (Einkristall), <b>23</b> , (Film, <i>spin-coating</i> ), <b>24</b> (Einkristall) und <b>25</b> (Einkristall) mit Ladungsträgermobilitäten und LUMO-Lagen. ....	31

Abbildung 2-22: Tetrathiafulvalen-Derivate <b>26</b> (Einkristall) und <b>27</b> (Einkristall, <i>drop casting</i> ) und Ladungsträgermobilitäten.....	32
Abbildung 2-23: Terazulen-Derivate <b>28</b> , <b>29</b> (beide Film, VD) als p- und n-Halbleiter mit Ladungsträgermobilitäten; Grenzorbitale von <b>28</b> nach YAMAGUCHI. <sup>[146]</sup> .....	33
Abbildung 2-24: Phthalocyanin-Derivate <b>30a</b> (Einkristall), <b>30b</b> (Film, VD), <b>30c</b> (Einkristall) und <b>31</b> (Einkristall) mit Ladungsträgermobilitäten und LUMO-Lage. ....	34
Abbildung 2-25: Oligothiophen-Derivate <b>32</b> (Film, VD) und <b>33</b> (Film, VD) mit Ladungsträgermobilitäten und LUMO-Lagen. ....	34
Abbildung 2-26: Acen-fusionierte Thiophene <b>34</b> (Film, <i>spin coating</i> ), <b>35</b> (Film, VD), <b>36</b> (Film, VD) und <b>37</b> (Film, VD) mit Elektronenloch-Mobilitäten. ....	35
Abbildung 2-27: Gewinkelte, anellierte Thiophen-Derivate <b>38</b> (Film, <i>dip coating</i> ) und <b>39a-d</b> (Einkristall) mit Ladungsträger-Mobilitäten.....	36
Abbildung 2-28: Indacenodithieno-Polymere <b>40</b> (Film, <i>spin coating</i> ) und <b>41</b> (Film, <i>spin coating</i> ) mit Ladungsträgermobilitäten. ....	37
Abbildung 2-29: Cyclopentadithiophen-Copolymere <b>42</b> und <b>43</b> (beide: Film, durch langsames Abdampfen) mit Kanallängen und Ladungsträgermobilitäten.....	38
Abbildung 2-30: Vertreter polycyclischer Kohlenwasserstoffe <b>1</b> , <b>44</b> , <b>45</b> , <b>46</b> (alle: Einkristall) mit ihren Ladungsträger-Mobilitäten. ....	39
Abbildung 2-31: Acene <b>2</b> ( <i>solution shearing</i> ) und <b>50</b> (Einkristall) mit TIPS-Substituenten und Ladungsträger-Mobilitäten.....	41
Abbildung 2-32: Hexacen <b>51</b> (Einkristall) und Di(phenylvinyl)anthracen <b>52</b> (Einkristall) und ihre Ladungsträger-Mobilitäten.....	42
Abbildung 2-33: Veränderung der HOMO-LUMO-Lagen mit der Ringanzahl (Daten basierend auf <sup>[91, 189]</sup> ).....	42
Abbildung 2-34: N-Heteroacene <b>53</b> (Einkristall), <b>54</b> (Film, VD), <b>55</b> (Einkristall), <b>56</b> (Film, <i>spin coating</i> ), <b>57</b> (Film, VD) mit Ladungsträger-Mobilitäten und LUMO-Lagen.....	43
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des angestrebten Polymers und der Anordnung der Ladungstransport-Einheiten.....	45
Abbildung 4-1: Funktionales Monomer <b>58</b> als Vorstufe zum halbleitenden Polymer. ....	48
Abbildung 5-1: Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren des Produkts vor und nach der Rekristallisation aus Nitrobenzol (300 MHz, THF-d <sub>8</sub> ).....	54

Abbildung 5-2: $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Rohprodukts mit markierten Signalen des Nebenprodukts <b>85</b> (Signal der Protonen 6,7 überlagert bei 7,2 ppm) und des reinen Produkts <b>64</b> (300 MHz, THF- $d_8$ ).....	56
Abbildung 5-3: $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Rohmischung (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ). ....	59
Abbildung 5-4: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs der Bromierung von <b>101</b> (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ). ....	62
Abbildung 5-5: $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) nach einer und zwei Stunden Reaktionszeit von 1,4-Dihydro-1,4-epoxy-naphthalin <b>126</b> mit BPT bei 50°C (Edukt- und Produkt-Signale jeweils markiert).....	66
Abbildung 5-6: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Addukte <b>129</b> von 5,6-Dibrom-IBF und Maleinsäureanhydrid (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ). ....	67
Abbildung 5-7: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des <i>p</i> -Chinoxalin-Monomers <b>146</b> und –Polymers <b>147</b> (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....	77
Abbildung 5-8: DSC-Thermogramm des Chinoxalin-Polymers <b>159</b> (10 K/min).....	82
Abbildung 5-9: ATR-IR-Spektren des Styrol-VBC-Copolymers <b>161</b> und des Chinoxalin-funktionalisierten Copolymers <b>147</b> .....	86
Abbildung 5-10: DSC-Thermogramm der polymeranalogen Umsetzung zum Polymer <b>167</b> , mit vergrößertem Ausschnitt des Thermogramms von 70-140°C.....	90
Abbildung 5-11: $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Edukte und des Produkts der polymeranalogen Umsetzung des Naphthochinoxalin-dionethers <b>166</b> (Vergrößerung des kritischen Bereichs bei 8,8 – 9,1 ppm). ....	91
Abbildung 5-12: Molekulargewichtsverteilungen des Produkts der polymeranalogen Umsetzung und des Edukt-Polymers.....	92
Abbildung 5-13: $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindung <b>168</b> vor (oben) und nach (unten) der Reaktion mit Natriumhydrid (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ bzw. THF- $d_8$ ).....	94
Abbildung 5-14: $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von <b>168</b> vor (oben) und nach (unten) der Reaktion mit TEG <b>62</b> (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....	94
Abbildung 5-15: Ausschnitt des $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Verbindung <b>194</b> (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ). ....	101
Abbildung 6-1: Struktur und Gesamtausbeute über zwei Stufen der durch DIELS-ALDER-Reaktionen hergestellten Acene.....	110
Abbildung 6-2: Strukturformeln geeigneter Kondensationspartner für das Pyrazindiamin <b>207</b> . ....	113

---

## Schemataverzeichnis

---

Schema 2-1: Solitonenentstehung durch entgegen gerichtete Isomerisierung entlang der Polymerkette am Beispiel von Polyacetylen. ....	14
Schema 2-2: Dimerisierung und Oxidation von Pentacen. ....	40
Schema 5-1: Retrosynthetische Zerlegung der Zielverbindung <b>59</b> . ....	49
Schema 5-2: Synthese eines Naphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazins-Derivats <b>66</b> aus 2,3-Diaminoanthracen <b>64</b> mit verschiedenen Reaktionspartnern. ....	50
Schema 5-3: Retrosynthese des asymmetrisch funktionalisierten 1,2-Diketons <b>63</b> . ....	51
Schema 5-4: Retrosynthese von 2,3-Diaminoanthracen. ....	52
Schema 5-5: Synthese von 2-Ethoxyamidoanthrachinon <b>82</b> . ....	53
Schema 5-6: Synthese von 2-Ethoxyamido-3-nitroanthrachinon <b>83</b> . ....	54
Schema 5-7: Saure Hydrolyse von 2-Ethoxyamido-3-nitroanthrachinon <b>83</b> zum freien Amin <b>75</b> . ....	55
Schema 5-8: Reduktion von 2-Amino-3-nitroanthrachinon <b>75</b> . ....	55
Schema 5-9: Reduktion von 2,3-Diaminoanthrachinon <b>74</b> zum entsprechenden Anthracen <b>64</b> . ....	55
Schema 5-10: Synthese von 2,3-Diaminoanthracen <b>64</b> mit Natriumborhydrid. ....	57
Schema 5-11: Mögliche Synthesen der Dien- und Dienophil-Komponenten für die DA-Reaktion zum 9,10-Dihydroanthracen. ....	57
Schema 5-12: Synthese von 5,6-Dichlorbenzo[1,2,5]thiadiazol <b>81</b> . ....	58
Schema 5-13: Syntheserversuch von <i>N</i> -Methyl-5,10-dihydro-5,10-epiminoanthra[2,3- <i>c</i> ][1,2,5]thiadiazol <b>78</b> . ....	59
Schema 5-14: Synthese von <i>N,N'</i> -(1,2-Phenylen) <i>bis</i> ( <i>p</i> -tolylsulfonamid) <b>92</b> . ....	60
Schema 5-15: Synthese von <i>N,N'</i> -(4,5-Dibrom-1,2-phenylen) <i>bis</i> ( <i>p</i> -tolylsulfonamid) <b>93</b> . <sup>[252]</sup> ..	60
Schema 5-16: Synthese von 1,2-Diamino-4,5-dibrombenzol <b>94</b> . ....	60
Schema 5-17: Synthese von 5,6-Dibrombenzo[ <i>c</i> ][1,2,5]thiadiazol <b>95</b> . ....	60
Schema 5-18: Syntheserversuch zu <i>N</i> -Methyl-5,10-dihydro-5,10-epiminoanthra[2,3- <i>c</i> ][1,2,5]thiadiazol <b>78</b> . ....	61
Schema 5-19: Synthese von 2,3-Dibrom- und 2,3-Difluor-11-methyl-9,10-dihydro-9,10-epiminoanthracen <b>97</b> und <b>99</b> . ....	61

Schema 5-20: Synthese-Sequenz für <i>N</i> -Methylpyrrolo[3,4- <i>f</i> ]-2,1,3-benzothiadiazol <b>103</b> . ....	62
Schema 5-21: Einführung verschiedener Schutzgruppen an 4,5-Dimethyl-1,2-diaminobenzol <b>100</b> und Versuche der benzylichen Bromierung der geschützten Produkte. ....	63
Schema 5-22: Einführung einer Carbamat- und Acetat-Schutzgruppe an 4,5-Dimethyl-1-amino-2-nitrobenzol <b>111</b> und Versuche der benzylichen Bromierung der geschützten Produkte. ....	63
Schema 5-23: Synthese des Arin-Precursors 2-(Trimethyl)silylphenyltriflat <b>89</b> . ....	64
Schema 5-24: Synthese von <i>N</i> -Methyl-9,10-dihydro-9,10-epiminoanthracen <b>118</b> . ....	64
Schema 5-25: Synthese von 4,5-Difluor-2-(trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat <b>121</b> . ....	64
Schema 5-26: DIELS-ALDER-Reaktionsversuch zur Bildung von 2,3-Difluor-11-methyl-9,10-dihydro-9,10-epiminoanthracen <b>122</b> . ....	65
Schema 5-27: Schrittweises Synthese-Konzept der Cycloaddukte durch eine kombinierte <i>retro</i> -DA/DA-Reaktions-Sequenz. ....	66
Schema 5-28: Reaktion von 5,6-Dibromisobenzofuran <b>127</b> mit Maleinsäureanhydrid <b>128</b> . ...	67
Schema 5-29: Synthese von 2,3-Dibrom-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen <b>130</b> . ....	68
Schema 5-30: Synthese von 2,3-Dibromanthracen <b>131</b> . ....	68
Schema 5-31: Synthese von <i>N,N</i> -bis(Diphenylmethylen)benzol-1,2-diamin <b>133</b> . ....	69
Schema 5-32: Synthese von 1,2-Diaminobenzoldihydrochlorid <b>134</b> . ....	69
Schema 5-33: Synthese von <i>N,N</i> -bis(Diphenylmethylen)-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen-2,3-diamin <b>135</b> . ....	70
Schema 5-34: Versuch der Hydrolyse des <i>N,N</i> -bis(Diphenylmethylen) 9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen-2,3-diamins <b>135</b> . ....	70
Schema 5-35: Synthese von 2,3-Diaminoanthracen <b>64</b> über 2,3-Diaminoanthrachinon <b>74</b> . ...	71
Schema 5-36: Zwei verschiedene Reaktionsansätze zur Synthese von 2,3-Difluor-9,10-dihydro-9,10-epoxyanthracen <b>136</b> . ....	71
Schema 5-37: Reaktion von Epoxynaphthalin <b>88</b> und seines 6,7-Difluorderivats <b>137</b> mit Maleinsäureanhydrid. ....	72
Schema 5-38: Synthese des 2,3-Difluorepoxyanthracens <b>136</b> nach Ansatz 1 und 2 und von 2,3-Difluoranthracen <b>140</b> . ....	72
Schema 5-39: Synthese von 2,3-Dibromtetracen <b>143</b> über zwei Stufen. ....	73
Schema 5-40: Retrosynthese von 2-( <i>p</i> -(Brommethyl)phenyl)-3-phenylchinoxalin <b>144</b> . ....	74
Schema 5-41: Synthese von 1-Methyl-4-(phenylethynyl)benzol <b>71</b> . ....	74

Schema 5-42: Synthese von 1-Phenyl-2-( <i>p</i> -tolyl)ethan-1,2-dion <b>67</b> .....	74
Schema 5-43: Synthese von 1-( <i>p</i> -(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-dion.....	74
Schema 5-44: Synthese von 2-( <i>p</i> -(Brommethyl)phenyl)-3-phenylchinoxalin.....	75
Schema 5-45: Synthese von 1-(4'-Vinylphenyl)-2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ol mit NaH <b>145</b> . .....	75
Schema 5-46: Synthese von 1-(4'-Vinylphenyl)-2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ol <b>145</b> mit NaOH und H <sub>2</sub> O. ....	75
Schema 5-47: Synthese von 2-Phenyl-3-( <i>p</i> -(15'-( <i>p</i> -vinylphenyl)-2',5',8',11',14'- pentaoxapentadecyl)-phenyl)chinoxalin <b>146</b> .....	76
Schema 5-48: Copolymerisation des <i>p</i> -Chinoxalinmonomers mit Styrol. ....	77
Schema 5-49: Geplante Synthesesequenz zur Darstellung von 2-( <i>p</i> -Bromphenyl)-3- phenylchinoxalin <b>151</b> . ....	79
Schema 5-50: Synthese von 1-Methyl-3-(phenylethynyl)benzol <b>153</b> .....	80
Schema 5-51: Synthese von 1-Phenyl-2-( <i>m</i> -tolyl)ethan-1,2-dion <b>154</b> . ....	80
Schema 5-52: Zwei Synthesewege zu 2-( <i>m</i> -(Brommethyl)phenyl)-3-phenylchinoxalin <b>157</b> ...	80
Schema 5-53: Synthese von 2-Phenyl-3-( <i>m</i> -(15'-( <i>p</i> -vinylphenyl)-2',5',8',11',14'- pentaoxapentadecyl)phenyl)chinoxalin <b>158</b> . ....	81
Schema 5-54: Copolymerisation des <i>m</i> -Chinoxalinmonomers <b>158</b> mit Styrol <b>60</b> .....	81
Schema 5-55: Synthese von 1'-( <i>p</i> -(3-Phenylchinoxalin-2-yl)phenyl)-2',5',8',11'- tetraoxatridecan-13'-ol <b>160</b> . ....	83
Schema 5-56: Copolymerisation von Styrol mit 4-Vinylbenzylchlorid.....	84
Schema 5-57: Polymeranaloge Umsetzung mit Chinoxalinglykolether <b>160</b> . ....	85
Schema 5-58: Synthese von 2-( <i>p</i> -(Brommethyl)phenyl)-3-phenylnaphtho[2,3- <i>g</i> ]chinoxalin <b>162</b> . ....	87
Schema 5-59: Versuch der Ethersynthese des Naphthochinoxalins <b>162</b> mit dem Linker <b>145</b> oder Tetraethylenglykol <b>62</b> .....	88
Schema 5-60: Synthese von 2-Phenyl-3-( <i>p</i> -(brommethyl)phenyl)naphtho-[2,3- <i>g</i> ]chinoxalin- 6,11-dion <b>165</b> . ....	88
Schema 5-61: Polymeranaloge Umsetzung am Polymer <b>161</b> mit Naphthochinoxalindion <b>166</b> . .....	90
Schema 5-62: Synthese von 2-( <i>p</i> -(Brommethyl)phenyl)-3-phenylpyrazino[2,3- <i>b</i> ]phenazin <b>168</b> . .....	92



Schema 5-63: Geplante Veretherungsreaktionen mit 2-( <i>p</i> -(Brommethyl)phenyl)-3-phenylpyrazino[2,3- <i>b</i> ]phenazin <b>168</b> .....	93
Schema 5-64: Retrosynthese des Hexafluorpyrazinophenazins <b>170</b> . ....	96
Schema 5-65: Retrosynthese von 1-(4-(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-diamin <b>172</b> über Sulfamide. ....	96
Schema 5-66: Synthese von <i>N</i> -[(4-Methylphenyl)methylen]sulfamid <b>176</b> . ....	97
Schema 5-67: Synthese von <i>N</i> -[(4-Methylphenyl)methylen]- <i>N'</i> -(phenylmethylen)sulfamid <b>175</b> .....	97
Schema 5-68: Retrosynthese von 1-(4-(Brommethyl)phenyl)-2-phenylethan-1,2-diamin <b>172</b> über Phenylnitromethan. ....	97
Schema 5-69: Synthese von Phenylnitromethan <b>182</b> .....	98
Schema 5-70: Syntheseentwurf für 1-Methyl-4-(2'-nitro-2'-phenylvinyl)benzol <b>181</b> . ....	98
Schema 5-71: Synthese für 1-Methyl-4-(2'-nitro-2'-phenylvinyl)benzol <b>181</b> in zwei Stufen. ..	98
Schema 5-72: Retrosynthese von Diphenylethandiamins <b>184</b> . ....	99
Schema 5-73: Synthese von 1-Methyl-4-(2'-nitro-2'-phenylvinyl)benzol.....	99
Schema 5-74: Retrosynthese eines Pyrazinacens <b>188</b> . ....	100
Schema 5-75: Synthese von 5-( <i>p</i> -(Brommethyl)phenyl)-6-phenylpyrazin-2,3-dicarbonitril <b>192</b> . ....	101
Schema 5-76: Syntheseversuch zu 2-(4-(Brommethyl)phenyl)-3-phenyl-5,10-dihydropyrazino[2,3- <i>b</i> ]chinoxalin <b>193</b> . ....	101
Schema 5-77: Synthese von 5-( <i>p</i> -Tolyl)-6-phenylpyrazin-2,3-dicarbonitril <b>195</b> .....	102
Schema 5-78: Retrosynthese eines Pyrazinopyrazinderivats <b>197</b> .....	103
Schema 5-79: Synthese von 3,4-Di(isoindol-1',3'-dion)-1,2,5-thiadiazol <b>205</b> . ....	103
Schema 5-80: Synthese von 5-Phenyl-6-( <i>p</i> -tolyl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4- <i>b</i> ]pyrazin <b>206</b> .....	105
Schema 5-81: Synthese von 5-Phenyl-6-( <i>p</i> -tolyl)pyrazin-2,3-diamin <b>207</b> . ....	105
Schema 6-1: Zwei verschiedene Synthesewege zum Zielpolymer <b>147</b> .....	108
Schema 6-2: Synthese der <i>para</i> - und <i>meta</i> -substituierten Diketon- und Chinoxalin-Komponenten. ....	109
Schema 6-3: Synthese von 2,3-Diaminoanthracen <b>64</b> ausgehend von 2-Aminoanthrachinon oder durch DA-Reaktionen. ....	110
Schema 6-4: Synthese zu 2,3,6-Triphenyl-7-( <i>p</i> -tolyl)pyrazino[2,3- <i>b</i> ]pyrazin <b>213</b> und dem 2,3- <i>bis</i> -( <i>p</i> -Fluorphenyl)-Derivat <b>214</b> . ....	112

---

## Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 5-1: Vergleich der HOMO-LUMO-Lagen des Monomers und Copolymers.....	78
Tabelle 5-2: Gegenüberstellung der Reaktionsbedingungen der Veretherung von <b>160</b> mit VBC. .....	84
Tabelle 5-3: Reaktionsbedingungen zur Veretherung des Naphthochinoxalindions <b>1</b> mit TEG. .....	89
Tabelle 5-4: Vergleich der HOMO-LUMO-Lagen der gemessenen mit publizierten Werten. <sup>[304]</sup> .....	93
Tabelle 5-5: Reaktionsbedingungen zur Aminierung des Nitrostilbens <b>181</b> .....	100
Tabelle 5-6: Reaktionsbedingungen zur Substitution mit Diaminobenzol am Dinitril <b>195</b> ....	102
Tabelle 5-7: Reaktionsbedingungen zur Amin-Freisetzung aus 3,4-Di(isoindol-1',3'-dion)- 1,2,5-thiadiazol <b>201</b> . ....	104
Tabelle 5-8: Kondensationen von Diamin <b>207</b> mit verschiedenen Diketonen <b>209</b> - <b>211</b> .....	106
Tabelle 6-1: Grenzorbital-Lagen der hergestellten <i>N</i> -Heteroacene.....	111

---

## Literaturverzeichnis

---

- (1) Gregor, K.; Benedikt, M.; Thomas, S.; Gerhard, A.; Jonathan, J. F. *Semicond. Sci. Technol.* **2017**, 32, (5), 053001.
- (2) Arns, R. G. *Engineering Science and Education Journal* **1998**, 7, (5), 233.
- (3) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, (16), 578.
- (4) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, (2), 183.
- (5) Koezuka, H.; Tsumura, A.; Ando, T. *Synth. Met.* **1987**, 18, (1), 699.
- (6) Zhou, K.; Dong, H.; Zhang, H.-l.; Hu, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, (41), 22448.
- (7) Das, R.; Harrop, P. Printed, Organic & Flexible Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2011-2021. <https://www.idtechex.com/research/reports/printed-organic-and-flexible-electronics-forecasts-players-and-opportunities-2011-2021-000264.asp?viewopt=showall> (26.01.2018),
- (8) Das, R.; Ghaffarzadeh, K.; Chansin, G.; He, X. Printed, Organic & Flexible Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2017-2027. <https://www.idtechex.com/research/reports/printed-organic-and-flexible-electronics-forecasts-players-and-opportunities-2017-2027-000510.asp> (26.01.2018),
- (9) Das, R. Printed Electronics 2016-2026: Trends, New Progress and Outlook. <https://pt.slideshare.net/IDTechEx/idtechex-research-printed-electronics-20162026-trends-new-progress-and-outlook> (26.01.2018),
- (10) Schneider, P. Ikea wagt den Schritt: Möbelhaus bringt OLED-Luxus für alle. [http://www.chip.de/news/Ikea-wagt-den-Schritt-Moebelhaus-bringt-OLED-Luxus-fuer-alle\\_127423386.html](http://www.chip.de/news/Ikea-wagt-den-Schritt-Moebelhaus-bringt-OLED-Luxus-fuer-alle_127423386.html) (26.01.2018),
- (11) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, (4), 402.
- (12) Forrest, S. R. *Nature* **2004**, 428, 911.
- (13) Rogers, J. A.; Bao, Z.; Baldwin, K.; Dodabalapur, A.; Crone, B.; Raju, V. R.; Kuck, V.; Katz, H.; Amundson, K.; Ewing, J.; Drzaic, P. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2001**, 98, (9), 4835.
- (14) Someya, T.; Sekitani, T.; Iba, S.; Kato, Y.; Kawaguchi, H.; Sakurai, T. *P Natl Acad Sci USA* **2004**, 101, (27), 9966.
- (15) Burghartz, J. N.; Appel, W.; Rempp, H. D.; Zimmermann, M. *IEEE Trans. Electron Devices* **2009**, 56, (2), 321.
- (16) Jong-Hyun, A.; Hoon-Sik, K.; Keon Jae, L.; Zhengtao, Z.; Menard, E.; Nuzzo, R. G.; Rogers, J. A. *IEEE Electron Device Lett.* **2006**, 27, (6), 460.
- (17) Kim, T.-i.; Jung, Y. H.; Chung, H.-J.; Yu, K. J.; Ahmed, N.; Corcoran, C. J.; Park, J. S.; Jin, S. H.; Rogers, J. A. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102, (18), 182104.
- (18) Rojas, J. P.; Torres Sevilla, G. A.; Hussain, M. M. *Scientific Reports* **2013**, 3, 2609.
- (19) Mansell, P., hand holding a square of flexible-circuit film. In flickr, 8631314967\_a111a77b52\_o.jpg, Ed. Penn State: 2013; pp <https://creativecommons.org/licenses/by>.
- (20) Quinn, J.; Zhu, J.; Li, X.; Wang, J.; Li, Y. *J. Mater. Chem. C* **2017**.
- (21) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J Mater Res* **2011**, 19, (7), 1924.
- (22) Bao, Z.; A. Rogers, J.; E. Katz, H. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, (9), 1895.
- (23) Braga, D.; Horowitz, G. *Adv. Mat.* **2009**, 21, (14-15), 1473.
- (24) Ng, K. K., *Complete Guide to Semiconductor Devices*. ed.; Wiley: 2002.
- (25) Lee, C. A. *Bell System Technical Journal* **1956**, 35, (1), 23.
- (26) Liu, X.-H.; Yin, P.-F.; Kulinich, S. A.; Zhou, Y.-Z.; Mao, J.; Ling, T.; Du, X.-W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, (1), 602.

- (27) Kawahira, K.; Noda, A. CdTe compound semiconductor single crystal and manufacturing method of the same with advanced refinement of precipitates in the crystal. JP2017007900A, 2017.
- (28) Park, W. J.; Shin, H. S.; Ahn, B. D.; Kim, G. H.; Lee, S. M.; Kim, K. H.; Kim, H. J. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, (8), 083508.
- (29) Fortunato, E.; Barquinha, P.; Martins, R. *Adv. Mat.* **2012**, 24, (22), 2945.
- (30) Yu, X.; Li, L.; Wang, H.; Xiao, J.; Shen, C.; Pan, D.; Zhao, J. *Nanoscale* **2016**, 8, (20), 10615.
- (31) Parashari, S. S.; Kumar, S.; Auluck, S. *Phys. B (Amsterdam, Neth.)* **2008**, 403, (18), 3077.
- (32) Malafronte, A.; Auriemma, F.; Di Girolamo, R.; Sasso, C.; Diletto, C.; Di Mauro, A. E.; Fanizza, E.; Morvillo, P.; Rodriguez, A. M.; Muñoz-Garcia, A. B.; Pavone, M.; De Rosa, C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, (30), 16617.
- (33) Roh, J.; Kim, H.; Park, M.; Kwak, J.; Lee, C. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 420, 100.
- (34) Horowitz, G. *Adv. Mat.* **1998**, 10, (5), 365.
- (35) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem.* **2008**, 120, (22), 4138.
- (36) Kahng, D.; Atalla, M. M. In *Silicon-Silicon Dioxide Field Induced Surface Devices*, RE Solid-State Devices Research Conference, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, 1960; Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, 1960.
- (37) Jiang, Y.; Guo, Y.; Liu, Y. *Advanced Electronic Materials*, 1700157.
- (38) Saragi, T. P. I.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Synth. Met.* **2005**, 148, (3), 267.
- (39) Tian, H. K.; Shi, J. W.; Yan, D. H.; Wang, L. X.; Geng, Y. H.; Wang, F. S. *Adv. Mat.* **2006**, 18, (16), 2149.
- (40) Weimer, P. K. *Proceedings of the IRE* **1962**, 50, (6), 1462.
- (41) Klauk, H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, (7), 2643.
- (42) Gundlach, D. J.; Zhou, L.; Nichols, J. A.; Jackson, T. N.; Necliudov, P. V.; Shur, M. S. *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, (2), 024509.
- (43) Gundlach, D. J.; Jackson, T. N.; Schlom, D. G.; Nelson, S. F. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, (22), 3302.
- (44) Zhang, X.; Wang, Z.; Zhou, X.; Wang, Z.; Huang, L.; Chi, L. *Advanced Electronic Materials* **2017**.
- (45) Street, R. A. *Adv. Mat.* **2009**, 21, (20), 2007.
- (46) Liu, J.; Gao, X.; Xu, J. L.; Ruotolo, A.; Wang, S. D. *IEEE Electron Device Lett.* **2017**, PP, (99), 1.
- (47) Liyana, V. P.; Stephania, A. M.; Shiju, K.; Predeep, P. *Journal of Physics: Conference Series* **2015**, 619, (1), 012029.
- (48) Bao, Z.; Feng, Y.; Dodabalapur, A.; Raju, V. R.; Lovinger, A. J. *Chem. Mater.* **1997**, 9, (6), 1299.
- (49) Park, S. Y.; Park, M.; Lee, H. H. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, (12), 2283.
- (50) Veres, J.; Ogier, S. D.; Leeming, S. W.; Cupertino, D. C.; Khaffaf, S. M. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, (3), 199.
- (51) Yoon, M.-H.; Yan, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, (29), 10388.
- (52) Collet, J.; Tharaud, O.; Chapoton, A.; Vuillaume, D. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, (14), 1941.
- (53) Vasimalla, S.; Subbarao, N. V. V.; Gedda, M.; Goswami, D. K.; Iyer, P. K. *ACS Omega* **2017**, 2, (6), 2552.

- (54) Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; André, J.-M., An Introduction to the Electronic Structure of  $\pi$ -Conjugated Molecules and Polymers, and to the Concept of Electronic Bands. In *The WSPC Reference on Organic Electronics: Organic Semiconductors*, WORLD SCIENTIFIC: 2016; pp 1.
- (55) Gelinck, G. H.; Geuns, T. C. T.; Leeuw, D. M. d. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, (10), 1487.
- (56) Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Radlik, W.; Weber, W. *Adv. Mat.* **2002**, 14, (23), 1717.
- (57) Li, Y.; Wu, Y.; Ong, B. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, (10), 3266.
- (58) Klauk, H.; Gundlach, D. J.; Nichols, J. A.; Jackson, T. N. *IEEE Trans. Electron Devices* **1999**, 46, (6), 1258.
- (59) Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A., *Modern Physical Organic Chemistry*. ed.; University Science Books: 2006.
- (60) Ye, L.; Freeman, A. J.; Ellis, D. E.; Delley, B. *Phys. Rev. B* **1989**, 40, (9), 6277.
- (61) Rauk, A., *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*. ed.; Wiley: 2004.
- (62) Grant, P. M.; Batra, I. P. *Solid State Commun.* **1979**, 29, (3), 225.
- (63) Falk, J. E.; Fleming, R. J. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1975**, 8, (5), 627.
- (64) Chien, J. C. W., *Polyacetylene: Chemistry, Physics, and Material science*. ed.; Elsevier Science: 2012.
- (65) Peierls, R. E., *Quantum Theory of Solids*. ed.; Oxford University Press: London, 1955.
- (66) Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H., *Makromolekulare Chemie*. ed.; Birkhäuser Basel: 2010; Vol. 4, p 536.
- (67) Heeger, A. J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J. R.; Su, W. P. *Reviews of Modern Physics* **1988**, 60, (3), 781.
- (68) Goldberg, I. B.; Crowe, H. R.; Newman, P. R.; Heeger, A. J.; MacDiarmid, A. G. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, (3), 1132.
- (69) Kaiser, A. B.; Graham, S. C. *Synth. Met.* **1990**, 36, (3), 367.
- (70) Ahmed, M. T.; Kaiser, A. B.; Roth, S.; Migahed, M. D. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1992**, 25, (1), 79.
- (71) Krupskaya, Y.; Gibertini, M.; Marzari, N.; Morpurgo, A. F. *Adv. Mat.* **2015**, 27, (15), 2453.
- (72) Miller, A.; Abrahams, E. *Physical Review* **1960**, 120, (3), 745.
- (73) Bässler, H. *physica status solidi (b)* **1993**, 175, (1), 15.
- (74) Lu, N.; Li, L.; Banerjee, W.; Sun, P.; Gao, N.; Liu, M. *J. Appl. Phys.* **2015**, 118, (4), 045701.
- (75) Arkhipov, V. I.; Fishchuk, I. I.; Kadashchuk, A.; Bässler, H., Charge Transport in Disordered Organic Semiconductors. In *Photophysics of Molecular Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2006; pp 261.
- (76) Dong, H.; Fu, X.; Liu, J.; Wang, Z.; Hu, W. *Adv. Mat.* **2013**, 25, (43), 6158.
- (77) Jurchescu, O. D.; Popinciuc, M.; van Wees, B. J.; Palstra, T. T. M. *Adv. Mat.* **2007**, 19, (5), 688.
- (78) Kaji, T.; Takenobu, T.; Morpurgo, A. F.; Iwasa, Y. *Adv. Mat.* **2009**, 21, (36), 3689.
- (79) Giri, G.; Verploegen, E.; Mannsfeld, S. C. B.; Atahan-Evrenk, S.; Kim, D. H.; Lee, S. Y.; Berceril, H. A.; Aspuru-Guzik, A.; Toney, M. F.; Bao, Z. *Nature* **2011**, 480, (7378), 504.
- (80) Anthony, J. E., Induced  $\pi$ -Stacking in Acenes. In *Functional Organic Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2007; pp 511.
- (81) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, 401, (6754), 685.

- (82) Rivnay, J.; Mannsfeld, S. C.; Miller, C. E.; Salleo, A.; Toney, M. F. *Chem. Rev.* **2012**, 112, (10), 5488.
- (83) McNeill, C. R.; Abrusci, A.; Hwang, I.; Ruderer, M. A.; Müller-Buschbaum, P.; Greenham, N. C. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, (19), 3103.
- (84) Liang, Z.; Tang, Q.; Mao, R.; Liu, D.; Xu, J.; Miao, Q. *Adv. Mat.* **2011**, 23, (46), 5514.
- (85) Sutton, C.; Risko, C.; Brédas, J.-L. *Chem. Mater.* **2016**, 28, (1), 3.
- (86) Hamann, C. H.; Vielstich, W., *Elektrochemie*. ed.; Wiley: 1997.
- (87) D'Andrade, B. W.; Datta, S.; Forrest, S. R.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M. E. *Org. Electron.* **2005**, 6, (1), 11.
- (88) Sworakowski, J.; Lipiński, J.; Janus, K. *Org. Electron.* **2016**, 33, 300.
- (89) Gao, P.; Feng, X.; Yang, X.; Enkelmann, V.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, (23), 9207.
- (90) Fleming, I.; Podlech, J., *Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*. ed.; Wiley-VCH: 2012.
- (91) Djurovich, P. I.; Mayo, E. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Org. Electron.* **2009**, 10, (3), 515.
- (92) de Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1997**, 87, (1), 53.
- (93) Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, (49), 15259.
- (94) Usta, H.; Risko, C.; Wang, Z.; Huang, H.; Deliomeroğlu, M. K.; Zhukhovitskiy, A.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, (15), 5586.
- (95) Yoon, M.-H.; Kim, C.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, (39), 12851.
- (96) Song, D.-S.; Roh, J.; Lee, C.; Shin, D. Y.; Bae, J.-H.; Kim, H. *J. Nanosci Nanotechnol* **2017**, 17, (5), 3378.
- (97) Dhar, J.; Salzner, U.; Patil, S. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, (30), 7404.
- (98) Virkar, A. A.; Mannsfeld, S.; Bao, Z.; Stingelin, N. *Adv. Mat.* **2010**, 22, (34), 3857.
- (99) DeLongchamp, D. M.; Sambasivan, S.; Fischer, D. A.; Lin, E. K.; Chang, P.; Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J.; Subramanian, V. *Adv. Mat.* **2005**, 17, (19), 2340.
- (100) Briseno, A. L.; Aizenberg, J.; Han, Y.-J.; Penkala, R. A.; Moon, H.; Lovinger, A. J.; Kloc, C.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, (35), 12164.
- (101) Amundson, K. R.; Sapjeta, B. J.; Lovinger, A. J.; Bao, Z. *Thin Solid Films* **2002**, 414, (1), 143.
- (102) Menard, E.; Podzorov, V.; Hur, S. H.; Gaur, A.; Gershenson, M. E.; Rogers, J. A. *Adv. Mat.* **2004**, 16, (23-24), 2097.
- (103) Shukla, D.; Nelson, S. F.; Freeman, D. C.; Rajeswaran, M.; Ahearn, W. G.; Meyer, D. M.; Carey, J. T. *Chem. Mater.* **2008**, 20, (24), 7486.
- (104) He, T.; Stolte, M.; Würthner, F. *Adv. Mat.* **2013**, 25, (48), 6951.
- (105) Zhang, F.; Hu, Y.; Schuettfort, T.; Di, C.-a.; Gao, X.; McNeill, C. R.; Thomsen, L.; Mannsfeld, S. C. B.; Yuan, W.; Sirringhaus, H.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, (6), 2338.
- (106) Gao, X.; Di, C.-a.; Hu, Y.; Yang, X.; Fan, H.; Zhang, F.; Liu, Y.; Li, H.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, (11), 3697.
- (107) Yan, H.; Chen, Z.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dotz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A. *Nature* **2009**, 457, (7230), 679.
- (108) Lei, T.; Cao, Y.; Zhou, X.; Peng, Y.; Bian, J.; Pei, J. *Chem. Mater.* **2012**, 24, (10), 1762.
- (109) Carsten, B.; He, F.; Son, H. J.; Xu, T.; Yu, L. *Chem. Rev.* **2011**, 111, (3), 1493.

- (110) Senkovskyy, V.; Tkachov, R.; Komber, H.; Sommer, M.; Heuken, M.; Voit, B.; Huck, W. T. S.; Kataev, V.; Petr, A.; Kiriya, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, (49), 19966.
- (111) Facchetti, A.; Vaccaro, L.; Marrocchi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, (15), 3520.
- (112) Zhan, X.; Tan, Z. a.; Domercq, B.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Li, Y.; Zhu, D.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, (23), 7246.
- (113) Chen, Z.; Zheng, Y.; Yan, H.; Facchetti, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, (1), 8.
- (114) Lee, W.; Lee, C.; Yu, H.; Kim, D.-J.; Wang, C.; Woo, H. Y.; Oh, J. H.; Kim, B. J. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, (10), 1543.
- (115) Kang, B.; Kim, R.; Lee, S. B.; Kwon, S.-K.; Kim, Y.-H.; Cho, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, (11), 3679.
- (116) Zhao, Z.; Yin, Z.; Chen, H.; Zheng, L.; Zhu, C.; Zhang, L.; Tan, S.; Wang, H.; Guo, Y.; Tang, Q.; Liu, Y. *Adv. Mat.* **2017**, 29, (4), 1602410.
- (117) Wang, Y.; Hasegawa, T.; Matsumoto, H.; Mori, T.; Michinobu, T. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, (33), 1701486.
- (118) Kim, F. S.; Guo, X.; Watson, M. D.; Jenekhe, S. A. *Adv. Mat.* **2010**, 22, (4), 478.
- (119) Quinn, J. T. E.; Zhu, J.; Li, X.; Wang, J.; Li, Y. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, (34), 8654.
- (120) Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y.-S.; Deppisch, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Könemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, (17), 6215.
- (121) Minder, N. A.; Ono, S.; Chen, Z.; Facchetti, A.; Morpurgo, A. F. *Adv. Mat.* **2012**, 24, (4), 503.
- (122) Jones, B. A.; Ahrens, M. J.; Yoon, M.-H.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, (46), 6363.
- (123) Podzorov, V.; Menard, E.; Rogers, J. A.; Gershenson, M. E. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, (22), 226601.
- (124) Huang, J.; Mao, Z.; Chen, Z.; Gao, D.; Wei, C.; Zhang, W.; Yu, G. *Chem. Mater.* **2016**, 28, (7), 2209.
- (125) Gao, Y.; Deng, Y.; Tian, H.; Zhang, J.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *Adv. Mat.* **2017**, 29, (13), 1606217.
- (126) Chen, H.; Guo, Y.; Yu, G.; Zhao, Y.; Zhang, J.; Gao, D.; Liu, H.; Liu, Y. *Adv. Mat.* **2012**, 24, (34), 4618.
- (127) Kang, I.; An, T. K.; Hong, J.-a.; Yun, H.-J.; Kim, R.; Chung, D. S.; Park, C. E.; Kim, Y.-H.; Kwon, S.-K. *Adv. Mat.* **2013**, 25, (4), 524.
- (128) Kim, G.; Kang, S.-J.; Dutta, G. K.; Han, Y.-K.; Shin, T. J.; Noh, Y.-Y.; Yang, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, (26), 9477.
- (129) Dou, J.-H.; Zheng, Y.-Q.; Yao, Z.-F.; Yu, Z.-A.; Lei, T.; Shen, X.; Luo, X.-Y.; Sun, J.; Zhang, S.-D.; Ding, Y.-F.; Han, G.; Yi, Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, (50), 15947.
- (130) Lei, T.; Dou, J.-H.; Cao, X.-Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, (33), 12168.
- (131) Lei, T.; Dou, J.-H.; Cao, X.-Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Adv. Mat.* **2013**, 25, (45), 6589.
- (132) Dai, Y.-Z.; Ai, N.; Lu, Y.; Zheng, Y.-Q.; Dou, J.-H.; Shi, K.; Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Chemical Science* **2016**, 7, (9), 5753.
- (133) Zheng, Y.-Q.; Lei, T.; Dou, J.-H.; Xia, X.; Wang, J.-Y.; Liu, C.-J.; Pei, J. *Adv. Mat.* **2016**, 28, (33), 7213.
- (134) Li, J.; Zhao, Y.; Tan, H. S.; Guo, Y.; Di, C.-A.; Yu, G.; Liu, Y.; Lin, M.; Lim, S. H.; Zhou, Y.; Su, H.; Ong, B. S. *Scientific Reports* **2012**, 2, 754.
- (135) Sun, B.; Hong, W.; Yan, Z.; Aziz, H.; Li, Y. *Adv. Mat.* **2014**, 26, (17), 2636.

- (136) Kim, C.; Liu, J.; Lin, J.; Tamayo, A. B.; Walker, B.; Wu, G.; Nguyen, T.-Q. *Chem. Mater.* **2012**, 24, (10), 1699.
- (137) Lee, J.; Han, A. R.; Kim, J.; Kim, Y.; Oh, J. H.; Yang, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, (51), 20713.
- (138) Mei, J.; Kim, D. H.; Ayzner, A. L.; Toney, M. F.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, (50), 20130.
- (139) Zhang, C.; Zang, Y.; Zhang, F.; Diao, Y.; McNeill, C. R.; Di, C.-a.; Zhu, X.; Zhu, D. *Adv. Mat.* **2016**, 28, (38), 8456.
- (140) Xiong, Y.; Tao, J.; Wang, R.; Qiao, X.; Yang, X.; Wang, D.; Wu, H.; Li, H. *Adv. Mat.* **2016**, 28, (28), 5949.
- (141) Liess, A.; Stolte, M.; He, T.; Wurthner, F. *Materials Horizons* **2016**, 3, (1), 72.
- (142) Krause, S.; Stolte, M.; Würthner, F.; Koch, N. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, (37), 19031.
- (143) Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, (3), 948.
- (144) Takahashi, Y.; Hasegawa, T.; Horiuchi, S.; Kumai, R.; Tokura, Y.; Saito, G. *Chem. Mater.* **2007**, 19, (26), 6382.
- (145) Leufgen, M.; Rost, O.; Gould, C.; Schmidt, G.; Geurts, J.; Molenkamp, L. W.; Oxtoby, N. S.; Mas-Torrent, M.; Crivillers, N.; Veciana, J.; Rovira, C. *Org. Electron.* **2008**, 9, (6), 1101.
- (146) Yamaguchi, Y.; Ogawa, K.; Nakayama, K.-i.; Ohba, Y.; Katagiri, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, (51), 19095.
- (147) Yamaguchi, Y.; Takubo, M.; Ogawa, K.; Nakayama, K.-i.; Koganezawa, T.; Katagiri, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, (35), 11335.
- (148) Zhang, Z.; Jiang, L.; Cheng, C.; Zhen, Y.; Zhao, G.; Geng, H.; Yi, Y.; Li, L.; Dong, H.; Shuai, Z.; Hu, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, (17), 5206.
- (149) Li, L.; Tang, Q.; Li, H.; Hu, W. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, (34), 10405.
- (150) Jiang, H.; Hu, P.; Ye, J.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, X.; Li, R.; Dong, H.; Hu, W.; Kloc, C. *Adv. Mat.* **2017**, 29, (10), 1605053.
- (151) Schols, S.; Willigenburg, L. V.; Müller, R.; Bode, D.; Debucquoy, M.; Jonge, S. D.; Genoe, J.; Heremans, P.; Lu, S.; Facchetti, A. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, (26), 263303.
- (152) Dong, S.; Zhang, H.; Yang, L.; Bai, M.; Yao, Y.; Chen, H.; Gan, L.; Yang, T.; Jiang, H.; Hou, S.; Wan, L.; Guo, X. *Adv. Mat.* **2012**, 24, (41), 5576.
- (153) McCulloch, I.; Bailey, C.; Giles, M.; Heeney, M.; Love, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S. *Chem. Mater.* **2005**, 17, (6), 1381.
- (154) Yuan, Y.; Giri, G.; Ayzner, A. L.; Zoombelt, A. P.; Mannsfeld, S. C. B.; Chen, J.; Nordlund, D.; Toney, M. F.; Huang, J.; Bao, Z. **2014**, 5, 3005.
- (155) Yu, H.; Li, W.; Tian, H.; Wang, H.; Yan, D.; Zhang, J.; Geng, Y.; Wang, F. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6, (7), 5255.
- (156) Tatsuya, Y.; Shoji, S.; Eigo, M.; Kazuo, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, 83, (2), 120.
- (157) Shinamura, S.; Osaka, I.; Miyazaki, E.; Nakao, A.; Yamagishi, M.; Takeya, J.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, (13), 5024.
- (158) Takimiya, K.; Ebata, H.; Sakamoto, K.; Izawa, T.; Otsubo, T.; Kunugi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, (39), 12604.
- (159) Mori, T.; Oyama, T.; Komiyama, H.; Yasuda, T. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, (24), 5872.
- (160) Okamoto, T.; Mitsui, C.; Yamagishi, M.; Nakahara, K.; Soeda, J.; Hirose, Y.; Miwa, K.; Sato, H.; Yamano, A.; Matsushita, T.; Uemura, T.; Takeya, J. *Adv. Mat.* **2013**, 25, (44), 6392.



- (161) Chen, H.; Hurhangee, M.; Nikolka, M.; Zhang, W.; Kirkus, M.; Neophytou, M.; Cryer, S. J.; Harkin, D.; Hayoz, P.; Abdi-Jalebi, M.; McNeill, C. R.; Sirringhaus, H.; McCulloch, I. *Adv. Mat.* **2017**.
- (162) Zhang, W.; Han, Y.; Zhu, X.; Fei, Z.; Feng, Y.; Treat, N. D.; Faber, H.; Stingelin, N.; McCulloch, I.; Anthopoulos, T. D.; Heeney, M. *Adv. Mat.* **2016**, 28, (20), 3922.
- (163) Zehner, R. W.; Parsons, B. F.; Hsung, R. P.; Sita, L. R. *Langmuir* **1999**, 15, (4), 1121.
- (164) Katz, H. E.; Johnson, J.; Lovinger, A. J.; Li, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, (32), 7787.
- (165) Luo, C.; Kyaw, A. K. K.; Perez, L. A.; Patel, S.; Wang, M.; Grimm, B.; Bazan, G. C.; Kramer, E. J.; Heeger, A. J. *Nano Lett.* **2014**, 14, (5), 2764.
- (166) Ying, L.; Hsu, B. B. Y.; Zhan, H.; Welch, G. C.; Zalar, P.; Perez, L. A.; Kramer, E. J.; Nguyen, T.-Q.; Heeger, A. J.; Wong, W.-Y.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, (46), 18538.
- (167) Tseng, H.-R.; Ying, L.; Hsu, B. B. Y.; Perez, L. A.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nano Lett.* **2012**, 12, (12), 6353.
- (168) Tseng, H.-R.; Phan, H.; Luo, C.; Wang, M.; Perez, L. A.; Patel, S. N.; Ying, L.; Kramer, E. J.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Mat.* **2014**, 26, (19), 2993.
- (169) Yamagishi, M.; Takeya, J.; Tominari, Y.; Nakazawa, Y.; Kuroda, T.; Ikehata, S.; Uno, M.; Nishikawa, T.; Kawase, T. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, (18), 182117.
- (170) Liu, J.; Zhang, H.; Dong, H.; Meng, L.; Jiang, L.; Jiang, L.; Wang, Y.; Yu, J.; Sun, Y.; Hu, W.; Heeger, A. J. **2015**, 6, 10032.
- (171) Li, H.; Tee, B. C. K.; Cha, J. J.; Cui, Y.; Chung, J. W.; Lee, S. Y.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, (5), 2760.
- (172) Mondal, R.; Tönshoff, C.; Khon, D.; Neckers, D. C.; Bettinger, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, (40), 14281.
- (173) Dabestani, R.; Nelson, M.; Sigman, M. E. *Photochem Photobiol* **1996**, 64, (1), 80.
- (174) Cheng, M.-F.; Li, W.-K. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 368, (5), 630.
- (175) Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, (26), 6317.
- (176) Chien, S.-H.; Cheng, M.-F.; Lau, K.-C.; Li, W.-K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, (33), 7509.
- (177) Zade, S. S.; Zamoshchik, N.; Reddy, A. R.; Fridman-Marueli, G.; Sheberla, D.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, (28), 10803.
- (178) Schleyer, P. v. R.; Manoharan, M.; Jiao, H.; Stahl, F. *Org. Lett.* **2001**, 3, (23), 3643.
- (179) Reddy, A. R.; Bendikov, M. *Chem. Comm.* **2006**, (11), 1179.
- (180) Brown, A. R.; Pomp, A.; Leeuw, D. M. d.; Klaassen, D. B. M.; Havinga, E. E.; Herwig, P.; Müllen, K. *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, (4), 2136.
- (181) Herwig, P. T.; Müllen, K. *Adv. Mat.* **1999**, 11, (6), 480.
- (182) Watanabe, M.; Chen, K.-Y.; Chang, Y. J.; Chow, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, (7), 1606.
- (183) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, 106, (12), 5028.
- (184) Maliakal, A.; Raghavachari, K.; Katz, H.; Chandross, E.; Siegrist, T. *Chem. Mater.* **2004**, 16, (24), 4980.
- (185) Anthony, J. E.; Brooks, J. S.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (38), 9482.
- (186) Zhang, L.; Fonari, A.; Liu, Y.; Hoyt, A. L.; Lee, H.; Granger, D.; Parkin, S.; Russell, T. P.; Anthony, J. E.; Bredas, J. L.; Coropceanu, V.; Briseno, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, (26), 9248.
- (187) Thomas, S.; Ly, J.; Zhang, L.; Briseno, A. L.; Bredas, J.-L. *Chem. Mater.* **2016**, 28, (23), 8504.

- (188) Cao, Y.; Liang, Y.; Zhang, L.; Osuna, S.; Hoyt, A.-L. M.; Briseno, A. L.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, (30), 10743.
- (189) Watanabe, M.; Chang, Y. J.; Liu, S.-W.; Chao, T.-H.; Goto, K.; IslamMd, M.; Yuan, C.-H.; Tao, Y.-T.; Shinmyozu, T.; Chow, T. J. *Nat Chem* **2012**, 4, (7), 574.
- (190) Jiang, L.; Hu, W.; Wei, Z.; Xu, W.; Meng, H. *Adv. Mat.* **2009**, 21, (36), 3649.
- (191) Zade, S. S.; Bendikov, M. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25, (6), 452.
- (192) Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, (3), 452.
- (193) Tönshoff, C.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, (24), 4125.
- (194) Gu, P.-Y.; Wang, Z.; Liu, G.; Yao, H.; Wang, Z.; Li, Y.; Zhu, J.; Li, S.; Zhang, Q. *Chem. Mater.* **2017**, 29, (10), 4172.
- (195) Bunz, U. H. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, (6), 1676.
- (196) Li, J.; Zhang, Q. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, (51), 28049.
- (197) Winkler, M.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, (6), 1805.
- (198) Kolmer-Anderl, N.; Kolmer, A.; Thiele, C. M.; Rehahn, M. *Chemistry* **2016**, 22, (15), 5277.
- (199) Li, J.; Zhang, Q. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, (51), 28049.
- (200) Liang, Z.; Tang, Q.; Xu, J.; Miao, Q. *Adv. Mat.* **2011**, 23, (13), 1535.
- (201) Xue, G.; Wu, J.; Fan, C.; Liu, S.; Huang, Z.; Liu, Y.; Shan, B.; Xin, H. L.; Miao, Q.; Chen, H.; Li, H. *Materials Horizons* **2016**, 3, (2), 119.
- (202) Yang, S.; Liu, D.; Xu, X.; Miao, Q. *Chem. Comm.* **2015**, 51, (20), 4275.
- (203) Islam, M. M.; Pola, S.; Tao, Y.-T. *Chem. Comm.* **2011**, 47, (22), 6356.
- (204) Weng, S.-Z.; Shukla, P.; Kuo, M.-Y.; Chang, Y.-C.; Sheu, H.-S.; Chao, I.; Tao, Y.-T. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, 1, (9), 2071.
- (205) Yang, J.; Zhu, H.; Huang, Y.; Huang, W.; Wang, W. *RSC Advances* **2016**, 6, (102), 100067.
- (206) Wang, E.; Hou, L.; Wang, Z.; Hellström, S.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mat.* **2010**, 22, (46), 5240.
- (207) An, C.; Li, M.; Marszalek, T.; Li, D.; Berger, R.; Pisula, W.; Baumgarten, M. *Chem. Mater.* **2014**, 26, (20), 5923.
- (208) An, C.; Li, M.; Marszalek, T.; Guo, X.; Pisula, W.; Baumgarten, M. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, (16), 3876.
- (209) Ringsdorf, H.; Zentel, R. *Die Makromolekulare Chemie* **1982**, 183, (5), 1245.
- (210) Finkelmann, H. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1983**, 309, (1507), 105.
- (211) Shi, X.; Chi, C. *The Chemical Record* **2016**, 16, (3), 1690.
- (212) Hahn, S.; Geyer, F. L.; Koser, S.; Tverskoy, O.; Rominger, F.; Bunz, U. H. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, (18), 8485.
- (213) Richards, G. J.; Hill, J. P.; Subbaiyan, N. K.; D'Souza, F.; Karr, P. A.; Elsegood, M. R.; Teat, S. J.; Mori, T.; Ariga, K. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, (23), 8914.
- (214) Soulé, J.-F.; Miyamura, H.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, (46), 18550.
- (215) Zhang, J.; Wang, C.; Long, G.; Aratani, N.; Yamada, H.; Zhang, Q. *Chemical Science* **2016**, 7, (2), 1309.
- (216) He, Z.; Mao, R.; Liu, D.; Miao, Q. *Org. Lett.* **2012**, 14, (16), 4190.
- (217) Engelhart, J. U.; Lindner, B. D.; Tverskoy, O.; Rominger, F.; Bunz, U. H. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, (21), 10832.
- (218) Kise, N.; Ueda, N. *Tetrahedron Lett* **2001**, 42, (12), 2365.
- (219) Takimiya, K.; Yamamoto, T. Novel fused-ring aromatic compound, process for producing the same, and org. semiconductor device. WO2008050726A1, 2008.

- (220) Patil, R. D.; Adimurthy, S. *Synth. Commun.* **2011**, 41, (18), 2712.
- (221) Behera, A.; Ali, W.; Guin, S.; Khatun, N.; Mohanta, P. R.; Patel, B. K. *RSC Adv.* **2015**, 5, (42), 33334.
- (222) Lutz, R. E.; Murphey, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 478.
- (223) Leonard, N. J.; Rapala, R. T.; Herzog, H. L.; Blout, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2997.
- (224) Iwamoto, K.-i.; Hamaya, M.; Hashimoto, N.; Kimura, H.; Suzuki, Y.; Sato, M. *Tetrahedron Lett* **2006**, 47, (40), 7175.
- (225) Ma, Y.; Wei, S.; Wu, J.; Yang, F.; Liu, B.; Lan, J.; Yang, S.; You, J. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, (16), 2645.
- (226) Floyd, M. B.; Du, M. T.; Fabio, P. F.; Jacob, L. A.; Johnson, B. D. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, (25), 5022.
- (227) Larock, R. C.; Harrison, L. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, (15), 4218.
- (228) Mandi, U.; Pramanik, M.; Singha Roy, A.; Salam, N.; Bhaumik, A.; Islam, S. M. *RSC Adv.* **2014**, 4, (30), 15431.
- (229) Rout, L.; Nath, P.; Punniyamurthy, T. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, (6), 846.
- (230) Buck, J. S.; Ide, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, (1), 220.
- (231) Abo, M.; Urano, Y.; Hanaoka, K.; Terai, T.; Komatsu, T.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, (27), 10629.
- (232) Elie, C. R.; Hebert, A.; Charbonneau, M.; Haiun, A.; Schmitzer, A. R. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, (6), 923.
- (233) Schaarschmidt, A.; Leu, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1915**, 407, (2), 176.
- (234) Scholl, R. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1904**, 37, (4), 4427.
- (235) Kuster, S.; Geiger, T. *Dyes Pigm.* **2015**, 113, 110.
- (236) Gribble, G. W.; Allen, R. W. *Tetrahedron Lett* **1976**, 41, 3673.
- (237) Sato, N.; Mizuno, H. *J. Chem. Res., Synop.* **1997**, (7), 250.
- (238) Scholl, R.; Kačer, F. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1904**, 37, (4), 4531.
- (239) Zhang, C.-Z.; Yang, H.; Wu, D.-L.; Lu, G.-Y. *Chin. J. Chem.* **2007**, 25, (5), 653.
- (240) Kim, Y.; Zhu, Z.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (2), 452.
- (241) Pellissier, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2003**, 59, (6), 701.
- (242) LeHoullier, C. S.; Gribble, G. W. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, (14), 2364.
- (243) Kitamura, T.; Fukatsu, N.; Fujiwara, Y. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, (23), 8579.
- (244) Hart, H.; Lai, C.-y.; Nwokogu, G. C.; Shamouilian, S. *Tetrahedron* **1987**, 43, (22), 5203.
- (245) Zeeh, B.; König, K.-H. *Synthesis* **1972**, 1, 45.
- (246) Wittig, G.; Stilz, W.; Knauss, E. *Angew. Chem.* **1958**, 6, 166.
- (247) Wittig, G.; Knauss, E.; Niethamer, K. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 630, (1), 10.
- (248) Anderson, P. S.; Christy, M. E.; Colton, C. D.; Halczenko, W.; Ponticello, G. S.; Shepard, K. L. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, (9), 1519.
- (249) Ohmura, T.; Kijima, A.; Suginome, M. *Org. Lett.* **2011**, 13, (5), 1238.
- (250) Takao, Y.; Masuoka, T.; Yamamoto, K.; Mizutani, T.; Matsumoto, F.; Moriwaki, K.; Hida, K.; Iwai, T.; Ito, T.; Mizuno, T.; Ohno, T. *Tetrahedron Lett* **2014**, 55, (33), 4564.
- (251) Proust, N.; Gallucci, J. C.; Paquette, L. A. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, (7), 2897.
- (252) Cheeseman, G. W. H. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1962**, (0), 1170.
- (253) Shao, J.; Chang, J.; Chi, C. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, (35), 7045.
- (254) Mancilha, F. S.; DaSilveira Neto, B. A.; Lopes, A. S.; Moreira, P. F.; Quina, F. H.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, (21), 4924.
- (255) Li, W.; Guo, Y.; Shi, J.; Yu, H.; Meng, H. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2016**, 49, (19), 7211.

- (256) Ohashi, T.; Yamamoto, T.; Watanabe, M. Preparation of polyacene imine derivatives useful for organic semiconductor device materials. JP2007015998A, 2007.
- (257) Wolfe, J. P.; Ahman, J.; Sadighi, J. P.; Singer, R. A.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron Lett* **1997**, 38, (36), 6367.
- (258) Bonnett, R.; North, S. A., The Chemistry of the Isoindoles. In *Adv. Heterocycl. Chem.*, Katritzky, A. R.; Boulton, A. J., Eds. Academic Press: 1981; Vol. 29, pp 341.
- (259) Rondan, N. G.; Domelsmith, L. N.; Houk, K. N.; Bowne, A. T.; Levin, R. H. *Tetrahedron Lett* **1979**, 20, (35), 3237.
- (260) Shepard, K. L. *Tetrahedron Lett* **1975**, 16, (39), 3371.
- (261) Neidlein, R.; Knecht, D. *Chem. Ber.* **1987**, 120, (9), 1593.
- (262) Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 12, (8), 1211.
- (263) Dubrovskiy, A. V.; Markina, N. A.; Larock, R. C. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, (2), 191.
- (264) Criado, A.; Vilas-Varela, M.; Cobas, A.; Perez, D.; Pena, D.; Guitian, E. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, (24), 12637.
- (265) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5827.
- (266) Mannes, P. Z.; Onyango, E. O.; Gribble, G. W. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, (21), 11189.
- (267) Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 10, 1454.
- (268) Bhojgude, S. S.; Thangaraj, M.; Suresh, E.; Biju, A. T. *Org. Lett.* **2014**, 16, (13), 3576.
- (269) Warrenner, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, (9), 2346.
- (270) Eda, S.; Eguchi, F.; Haneda, H.; Hamura, T. *Chem. Comm.* **2015**, 51, (27), 5963.
- (271) Haneda, H.; Eda, S.; Aratani, M.; Hamura, T. *Org. Lett.* **2014**, 16, (1), 286.
- (272) Eda, S.; Hamura, T. *Molecules* **2015**, 20, (10), 19449.
- (273) Netka, J.; Crump, S. L.; Rickborn, B. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1189.
- (274) Dodge, J. A.; Bain, J. D.; Chambedin, A. R. *J. Org. Chem.* **1985**, 55, 4190.
- (275) Crump, S. L.; Netka, J.; Rickborn, B. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, (15), 2746.
- (276) Akula, M. R. *Org. Prep. Proced. Int.* **1990**, 22, (1), 102.
- (277) Lin, C.-T.; Chou, T.-C. *Synthesis* **1988**, 8, 628.
- (278) Pei, B.-J.; Chan, W.-H.; Lee, A. W. M. *Org. Lett.* **2011**, 13, (7), 1774.
- (279) Engelhart, J. U.; Tverskoy, O.; Bunz, U. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, (43), 15166.
- (280) Rabbani, M. G.; Reich, T. E.; Kassab, R. M.; Jackson, K. T.; El-Kaderi, H. M. *Chem. Comm.* **2012**, 48, (8), 1141.
- (281) Bertani, F.; Riboni, N.; Bianchi, F.; Brancatelli, G.; Sterner, E. S.; Pinalli, R.; Geremia, S.; Swager, T. M.; Dalcanale, E. *Chemistry* **2016**, 22, (10), 3312.
- (282) Xia, D.; Guo, X.; Chen, L.; Baumgarten, M.; Keerthi, A.; Mullen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, (3), 941.
- (283) Chen, L.; Kim, J.; Ishizuka, T.; Honsho, Y.; Saeki, A.; Seki, S.; Ihee, H.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, (21), 7287.
- (284) Hart, H.; Bashir-Hashemi, A.; Luo, J.; Meador, M. A. *Tetrahedron* **1986**, 42, (6), 1641.
- (285) Chen, Z.; Swager, T. M. *Org. Lett.* **2007**, 9, (6), 997.
- (286) Pei, B.-J.; Lee, A. W. M. *Tetrahedron Lett* **2010**, 51, (34), 4519.
- (287) Yamada, S.-I.; Oguri, T.; Shioiri, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, (4), 136.
- (288) Branz, S. E.; Jin, K.; Liu, Y.; Dao, T. N. *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, 24, (2), 127.
- (289) Sieckmann, R. *Journal of Chemical Research* **1994**, 370.
- (290) Luo, J.; Hart, H. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, (22), 4833.
- (291) Gao, A.; Yang, F.; Li, J.; Wu, Y. *Tetrahedron* **2012**, 68, (25), 4950.
- (292) Czernecki, S.; Georgoulis, C.; Provelenghiou, C. *Tetrahedron Lett* **1976**, 17, (39), 3535.
- (293) Pasini, D.; Filippini, M.; Pianetti, I.; Pregnotato, M. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, (6), 971.

- (294) Barqawi, K. R.; Atfah, M. A. *Electrochim. Acta* **1987**, 32, (4), 597.
- (295) Tkacheva, T. A.; Farus, O. A.; Puzyk, M. P.; Balashev, K. P. *Russian Journal of General Chemistry* **2008**, 78, (4), 668.
- (296) Braun, D.; Cherdron, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B., *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 2005; Vol. 4, p 385.
- (297) Köllisch, H. S. Kontrollierte radikalische Polymerisation von Cyclodextrin-komplexierten Vinylmonomeren in Wasser via RAFT-Prozess. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, 2008.
- (298) Staab, H. A.; Kirrstetter, R. G. H. *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1979, (6), 886.
- (299) Ma, B.; Kim, B. J.; Poulsen, D. A.; Pastine, S. J.; Fréchet, J. M. J. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, (7), 1024.
- (300) Safa, K. D.; Tofangdarzadeh, S.; Ayenadeh, H. H. *Heteroat. Chem.* **2008**, 19, (4), 365.
- (301) Mannion, J. J.; Wang, T. S. *Spectrochimica Acta* **1964**, 20, (1), 45.
- (302) Garcia, A.; Welch, G. C.; Ratcliff, E. L.; Ginley, D. S.; Bazan, G. C.; Olson, D. C. *Adv. Mat.* **2012**, 24, (39), 5368.
- (303) Wang, C.; Okabe, T.; Long, G.; Kuzuhara, D.; Zhao, Y.; Aratani, N.; Yamada, H.; Zhang, Q., *A novel D- $\pi$ -A small molecule with N-heteroacene as acceptor moiety for photovoltaic application*. ed.; 2015; Vol. 122, p 231.
- (304) Kolmer-Anderl, N. N-Heteroacene als funktionale Halbleiter in anorganisch-organischen Feldeffekttransistoren. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2014.
- (305) BONRAD, K.; REHAHN, M.; KOLMER-ANDERL, N.; MUNDT, P. Fluorsubstituierte N-Heteroacene, deren Herstellung und Verwendung. 2015.
- (306) Lindner, B. D.; Engelhart, J. U.; Märken, M.; Tverskoy, O.; Appleton, A. L.; Rominger, F.; Hardcastle, K. I.; Enders, M.; Bunz, U. H. F. *Chemistry - A European Journal* **2012**, 18, (15), 4627.
- (307) Corey, E. J.; Kühnle, F. N. M. *Tetrahedron Lett* **1997**, 38, (50), 8631.
- (308) Corey, E. J.; Lee, D.-H.; Sarshar, S. *Tetrahedron: Asym.* **1995**, 6, (1), 3.
- (309) Pansare, S. V.; Malusare, M. G. *Tetrahedron Lett* **1996**, 37, (16), 2859.
- (310) Abdel-Magid, A. F.; Mehrman, S. J. Process for preparation of sulfamide derivatives and their use as anticonvulsant agents. 2006.
- (311) Davis, F. A.; Lamendola, J.; Nadir, U.; Kluger, E. W.; Sedergran, T. C.; Panunto, T. W.; Billmers, R.; Jenkins, R.; Turchi, I. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, (6), 2000.
- (312) Pansare, S. V.; Malusare, M. G. *Synlett* **1997**, 1997, (06), 671.
- (313) Greger, J. G.; Yoon-Miller, S. J.; Bechtold, N. R.; Flewelling, S. A.; MacDonald, J. P.; Downey, C. R.; Cohen, E. A.; Pelkey, E. T. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, (20), 8203.
- (314) Heim, F. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1910**, 43, (3), 3417.
- (315) Drefahl, G.; Ehrhardt, H. *Chem. Ber.* **1960**, 93, (2), 500.
- (316) Ferraro, A.; Bernardi, L.; Fochi, M. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, (10), 1561.
- (317) Winkler, M.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, (6), 1805.
- (318) Sato, T.; Unayama, S.; Li, J.; Adachi, C. Pyrazinyl light-emitting materials, organic light-emitting components, and compounds thereof. WO2015146541A1, 2015.
- (319) Guirado, A.; López-Sánchez, J. I.; Cerezo, A.; Bautista, D.; Gálvez, J. *Tetrahedron* **2009**, 65, (11), 2254.
- (320) Wang, X.; Ye, Y.; Zhang, S.; Feng, J.; Xu, Y.; Zhang, Y.; Wang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, (41), 16410.
- (321) Komin, A. P.; Carmack, M. J. *Heterocycl. Chem.* **1976**, 13, (1), 13.
- (322) Wurthner, F.; Rebek, J. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1995**, (9), 1727.

- 
- (323) Borre, E.; Dahm, G.; Guichard, G.; Bellemin-Laponnaz, S. *New J. Chem.* **2016**, 40, (4), 3164.
- (324) Hadida Ruah, S.; Grootenhuys, P. D. J.; Zhou, J.; Bear, B.; Miller, M.; McCartney, J. Pyridine compounds as modulators of CFTR and their preparation and use in the treatment of diseases. WO2008141119A2, 2008.
- (325) Zhang, Z.; Du, X.; Chopiuk, G. Antiproliferative indenotriazines. WO2002002562A2, 2002.
- (326) Komin, A. P.; Street, R. W.; Carmack, M. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, (19), 2749.
- (327) Planells, M.; Nikolka, M.; Hurhangee, M.; Tuladhar, P. S.; White, A. J. P.; Durrant, J. R.; Sirringhaus, H.; McCulloch, I. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, (41), 8789.
- (328) Conconi, M. T.; Marzaro, G.; Urbani, L.; Zanusso, I.; Di Liddo, R.; Castagliuolo, I.; Brun, P.; Tonus, F.; Ferrarese, A.; Guiotto, A.; Chilin, A. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2013**, 67, 373.
- (329) Tie, C.; Gallucci, J. C.; Parquette, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, (4), 1162.
- (330) Greve, D. R.; Rottländer, M.; Watson, W. P. Substituted aniline derivatives. 2004.
- (331) Laufer, R. S.; Dmitrienko, G. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, (9), 1854.
- (332) Niimi, K.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Kakizoe, H.; Takimiya, K.; Adachi, C. *Chem. Comm.* **2012**, 48, (47), 5892.
- (333) Versteegen, R. M.; Rossin, R.; ten Hoeve, W.; Janssen, H. M.; Robillard, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, (52), 14112.
- (334) Zhao, B.; Li, D.; Hua, F.; Green, D. R. *Macromolecules* **2005**, 38, (23), 9509.
- (335) Robertson, D. N. *J. Org. Chem.* **1960**, 25, (1), 47.
- (336) Ashokkumar, V.; Siva, A. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, (40), 10216.

---

## Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich mich für die Unterstützung bei der Durchführung und Korrektur dieser Arbeit bedanken, die wesentlich zum Gelingen beigetragen hat:

Prof. Dr. Matthias Rehahn danke ich für die Aufnahme als Doktorandin in seiner Forschungsgruppe und die spannende und interessante Themenstellung. Weiterhin bin ich sehr dankbar für die vielen fachlichen Gespräche und den Freiraum bei der Ausgestaltung meiner Arbeit.

Ich danke der NMR-Abteilung des Fachbereichs Chemie für die schnelle, zuverlässige Anfertigung der NMR- und IR-Spektren, sowie der Massenspektrometrie-Abteilung für die Erstellung der benötigten Massenspektren. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch herzlich bei Kai Wolf aus dem Arbeitskreis Reggelin für die spontanen NMR-Messungen meiner empfindlicheren Proben danken.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Mareike Zieglowski und Mathias Diefenbach aus dem Arbeitskreis Biesalski für die Messung der ATR-IR-Spektren.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Matthias Hempe, Dr. Nicole Kolmer-Anderl, Dr. Sabrina Mehlhase, Elisabeth Hocke und Kai Wolf für die aufmerksame Korrektur meiner Arbeit, welche durch ihre hilfreichen Anmerkungen stetig verbessert wurde.

Außerdem möchte ich aus tiefstem Herzen meinen Eltern danken, die mich immer besonders unterstützt haben. Eure Besuche waren stets willkommene Momente im Alltag, auf die ich mich jedes Mal sehr gefreut habe und die ich hoch zu schätzen weiß. Vielen Dank, dass ihr mir den Freiraum gelassen habt mich als Person zu entwickeln, ohne dass wir dabei einen engen Kontakt verloren haben. Ich bin sehr glücklich über die starke, freundschaftliche Beziehung, die so entstehen konnte.

Ansonsten möchte ich mich bei meinen Freunden und meiner Schwester bedanken, die mich immer aufgemuntert und zum Durchhalten motiviert haben.

Zuletzt möchte ich meinem Freund danken, dass er während meiner Promotion immer Zeit für mich hatte und mir bei meinen synthetischen Problemen enorm weitergeholfen hat. Ohne dich wäre diese Arbeit so nicht zustande gekommen. Mit deiner unerschöpflichen Motivation und außerordentlichen Begeisterung für unser Forschungsfeld warst du mir stets ein Vorbild.

---

Astrid Schönberger

Darmstadt, .2017

Gervinusstraße 47

64287 Darmstadt

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

---

Astrid Schönberger



---

Astrid Schönberger

Darmstadt, .2017

Gervinusstraße 47

64287 Darmstadt

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

Astrid Schönberger